ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, W. H. BAKHUIS ROOZEBOOM IN AMSTERDAM, M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS, C. M. GULDBERG IN CHRISTIANIA, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, W. NERNST IN GÖTTINGEN, A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON, F. M. RAOULT IN GRENOBLE, R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH, J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD
PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG

UND

J. H. VAN'T HOFF
PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN

SIEBENUNDDREISSIGSTER BAND

Mit 131 FIGUREN IM TEXT.

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1901.

Inhalt des siebenunddreissigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 3. Mai 1901.

Heft 2.

Ausgegeben am 17. Mai 1901.

Referate.

Heft 3.

Ausgegeben am 31. Mai 1901.

Heft 4.

Ausgegeben am 18. Juni 1901.

Heft 5.

Ausgegeben am 28. Juni 1901.

Referate.

Heft 6.

Ausgegeben am 12. Juli 1901.

Seite

Referate.

sc
el
tis
Be
de
Pl
st
W
ei

u
äu
w
be
si
de
w
W

P
u
ne
n
F
a

Über anorganische Fermente. II.
Die Lähmung der Platinkatalyse durch Gifte.

Von

G. Bredig und **K. Ikeda.**

(Mit 31 Figuren im Text.)

Einleitung.

In einer früheren Mitteilung[1]) hat der eine von uns in Gemeinschaft mit Herrn Müller v. Berneck gezeigt, dass das nach seiner elektrischen Methode hergestellte kolloidale Platin bei seiner katalytischen Wirkung auf die Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds in vielen Beziehungen die grösste Ähnlichkeit mit den in der Natur vorkommenden kolloidalen Fermenten besitzt. Dabei haben die kolloidalen Platinflüssigkeiten vor den Fermentlösungen den Vorteil, definierter und stabiler zu sein, so dass sich die chemische Kinetik ihrer katalytischen Wirkung besser zu einem quantitativen Studium der Kontaktwirkungen eignet.

Ganz besonders gross war die Ähnlichkeit zwischen Platinkatalyse und Fermentwirkung auf Wasserstoffsuperoxyd darin, dass beide durch äusserst geringe Spuren von Giften, wie Blausäure, Schwefelwasserstoff etc., erheblich geschwächt werden konnten. Auch bei der Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch rote Blutkörperchen sind schon von Schönbein[2]) dieselben Giftwirkungen beobachtet worden, und es fällt auf, dass es meistens gerade Blut- und Atmungsgifte, wie Blausäure und Schwefelwasserstoff sind, welche die katalytische Wirkung des Blutes, der Fermente und des Platins auf H_2O_2 aufheben.

Von diesem Gesichtspunkte aus haben wir denn die Lähmung der Platinkatalyse durch Gifte, und zwar besonders durch Blutgifte, weiter untersucht und glauben, im folgenden durch zahlreiche Versuchsreihen neue Beiträge zu dieser Frage liefern zu können, die damit freilich noch lange nicht abgeschlossen ist. Die Analogie zwischen Blut und Fermenten einerseits und dem kolloidalen Platin andererseits hat sich auch in diesen Versuchen, wie man sehen wird, bewährt und erweitert.

---

[1]) Diese Zeitschr. **31,** 258 (1899).

[2]) Vergl. ausführliche Litteraturangaben: Diese Zeitschr. **31,** 324—333 (1900).

Versuchsmethode.

Platinpräparat: Die von uns benutzte kolloidale Platinflüssigkeit wurde mit nur 4—6 Ampère hergestellt[1]), während in der früheren Arbeit 8—12 Ampère angewandt waren. Mit den schwächeren Strömen braucht man zwar mehr Zeit zur Herstellung der Platinflüssigkeit, die katalytische Wirkung derselben wird aber bei gleicher Platinkonzentration beträchtlich grösser. Das Platin wirkt dann schon in einer Verdünnung von 100000 bis 50000 Litern pro g-Atom *Pt* auch in neutraler Lösung sehr kräftig auf Wasserstoffsuperoxyd. Die so hergestellten Platinpräparate ändern ihre Wirkung nur in den ersten Tagen etwas, ihre Aktivität bleibt aber dann mehrere Wochen lang genügend konstant, so dass man mit demselben Platinpräparate innerhalb dieser Zeit eine genügend grosse Anzahl miteinander quantitativ vergleichbarer Versuche anstellen kann.

Platinanalyse: Die Platinkonzentration der unverdünnten Originalflüssigkeiten wurde in der Weise bestimmt, dass man in 100 ccm derselben das Platin durch Zusatz von 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure zum Koagulieren brachte und zur vollständigen Fällung des nur noch in äusserst geringen Spuren, vielleicht als Oxydul gelösten Platins Schwefelwasserstoff einleitete. Der Platinniederschlag wurde abfiltriert, gewaschen, geglüht und gewogen. Es zeigte sich, dass gewöhnlich in Originalflüssigkeiten ungefähr 0·010 % Platin also 0·0005 g-Atom Platin im Liter vorhanden waren.

Lösungen, welche zu verschiedenen Zeiten, aber unter ähnlichen Umständen hergestellt wurden, zeigten bei gleichen *Pt*-Konzentrationen auch ungefähr gleiche katalytische Aktivität und auch ungefähr gleiche Empfindlichkeit gegen den Einfluss der Gifte. Flüssigkeiten, welche mit stärkeren Strömen hergestellt sind, scheinen merklich weniger empfindlich gegen Gifte zu sein.

Wasserstoffsuperoxydlösung: Die H_2O_2-Lösungen erhielt man in folgender Weise: Käufliche Präparate wurden destilliert, bis zur Bindung der Säuren mit Baryt versetzt und der Barytüberschuss mit Kohlensäure gefällt. Das Filtrat wurde durch wiederholte Destillation, unter vermindertem Druck (30—50 mm Quecksilber) gereinigt. Die angewandte Lösung enthielt 0·3—0·5 Mol H_2O_2 im Liter.

Herstellung der Reaktionsmischung: Je 25 ccm der verdünnten Platinflüssigkeit wurden mit wechselnden Mengen Wasser und

[1]) Die genauere Schaltung und Versuchsanordnung findet man in der Monographie: G. Bredig, Anorganische Fermente, S. 25. Leipzig, W. Engelmann 1901. Vergl. auch Bredig und Müller v. Berneck, loc. cit.

Giftlösung auf 28 ccm aufgefüllt. Nachdem das Platin so ungefähr 15—20 Minuten bei 25° gestanden hatte („Inkubationsdauer"), wurden 2 ccm der ebenfalls auf 25° vorgewärmten Wasserstoffsuperoxydlösung hinzugegeben und nun bei 25° im Thermostaten die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxyds in Gegenwart von Platin mit und ohne Gift beobachtet. Zu diesem Zwecke wurden zu bestimmten Zeiten je 2 oder 5 ccm des Reaktionsgemisches herauspipettiert, in 1—2 normale Schwefelsäure eingetragen und mit einer meistens 0·004 molaren $KMnO_4$-Lösung titriert, welche also 0·01 Mol H_2O_2 entsprach. Der Titrierfehler betrug nur wenige Hundertstel eines Kubikzentimeters.

Versuchsfehler: Zwei unter gleichen Bedingungen angestellte Versuchsreihen mit demselben Platinpräparate stimmen meistens ziemlich gut überein und gestatten durchaus eine quantitative Deutung der erhaltenen Resultate in Bezug auf die allgemeinen Thatsachen. Es kommen freilich zwischen solchen parallelen Versuchsreihen zuweilen Fehler von mehr als 20% in den Geschwindigkeitskonstanten vor, welche keineswegs durch Fehler beim Pipettieren, Titrieren, bei der Zeitmessung oder durch die freiwillige, aber sehr langsame Änderung im Zustande des Platins zu erklären sind. Dieselben finden aber ihre Erklärung in der äusserst grossen Empfindlichkeit des Platins gegen Spuren gewisser Gifte, die jedenfalls in der Luft eines grossen chemischen Arbeitssaales nicht ganz ausgeschlossen werden konnten.

Da aber die von uns systematisch studierten Veränderungen der Platinkatalyse durch die bekannten Giftzusätze meist unvergleichlich viel grösser sind, als die Einflüsse der zufälligen Verunreinigungen, so können die erwähnten sekundären Störungen die allgemeinen Resultate unserer Messungen durchaus nicht trüben, zumal sie nur hin und wieder auftraten. Meistens stimmen die Parallelversuche sogar vortrefflich miteinander überein.

Reaktionsverlauf ohne Giftzusatz.

Die Reaktionsordnung der Platinkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds ohne Giftzusatz ist sowohl früher[1]), wie auch in der vorliegenden Untersuchung an mehr als hundert Fällen gemessen worden. Dabei hat sich mit verschiedenen Platinpräparaten verschiedener Konzentration zu verschiedenen Zeiten und mit verschiedenen Präparaten und Anfangskonzentrationen des Wasserstoffsuperoxyds die Zersetzung dieses Stoffes in Wasser und freien Sauerstoff stets als eine Reaktion erster Ordnung

[1]) Vergl. Bredig und Müller v. Berneck, loc. cit.

herausgestellt, deren zeitlicher Verlauf bei konstanter Katalysatormenge und bei konstanter Temperatur durch die Gleichung:

$$\frac{1}{t} \log^{10} \frac{T_0}{T} = \frac{1}{t} \log^{10} \frac{a}{a-x} = 0{\cdot}4343\, k_1. \qquad (1)$$

gegeben ist, worin $T_0 = a$ den Titer des Wasserstoffsuperoxyds zur Zeit $t = 0$ und $T = a - x$ den Titer desselben zur Zeit t und k_1 eine Konstante bedeutet.

Im allgemeinen also ist an dem Verlauf der Reaktion nach diesem Gesetze nicht mehr zu zweifeln, indessen zeigt in den meisten Versuchen die Geschwindigkeitskonstante k_1 einen sekundären Gang, indem sie mit fortschreitender Reaktion, also mit abnehmender Wasserstoffsuperoxydkonzentration zumeist etwas ansteigt. Schon in der ersten Mitteilung wurde auf diese Erscheinung hingewiesen. Dass dieselbe nicht auf Versuchsfehlern beruht, beweist ihre stetige Wiederkehr, auch wenn man die Versuche zu verschiedenen Zeiten wiederholt, wie die folgende Tabelle 1 zeigt, die zugleich ein Beispiel dafür bietet, wie vortrefflich konstant sich die Aktivität eines guten Platinpräparates selbst eine verhältnismässig lange Zeit von mehreren Wochen hindurch hält:

Hier und in den folgenden Tabellen sind die Konzentrationen C_{Pt} des Platins im Reaktionsgemisch in g-Atomen pro Liter, der H_2O_2-Titer $T = a - x$ in ccm Permanganat und die Zeit t in Minuten angegeben.

Tabelle 1.

$C_{Pt} = 0{\cdot}0000103.$

7. Mai			18. Mai			25. Mai		
t	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$	t	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$	t	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$
0	12·54	—	0	11·80	—	0	10·50	—
4·12	8·57	0·0401	3·90	8·30	0·0393	3·82	7·43	0·0393
7·37	6·19	0·0415	7·90	5·70	0·0400	9·29	4·50	0·0395
12·25	3·68	0·0437	11·96	3·70	0·0422	15·37	2·27	0·0426
19·75	1·52	0·0462	16·55	2·04	0·0460	19·80	1·37	0·0445

Man sieht, wie in Tabelle 1 mit fortschreitender Reaktion, also mit abnehmender H_2O_2-Konzentration die Konstante k_1 zunimmt, während die zu verschiedenen Zeiten angestellten Parallelversuche recht gut untereinander übereinstimmen. Um den Einfluss der H_2O_2-Konzentration recht deutlich zu machen, wurden nun auch in Tabelle 2 Parallelversuche unter sonst gleichen Bedingungen aber mit verschiedenen Anfangskonzentrationen des H_2O_2 gemacht, welche hier in Mol angegeben sind.

Aus Tabelle 2 ist deutlich zu sehen, dass k_1 um so kleiner ist, je grösser die $a - x$ sind. Die Aktivität derselben Menge Platin ist also anscheinend relativ etwas kleiner, je grösser die pro Zeiteinheit von ihm umgesetzte absolute Menge Wasserstoffsuperoxyd ist.

Tabelle 2.

t	$a-x$	$0.4343 k_1$	t	$a-x$	$0.4343 k_1$	t	$a-x$	$0.4343 k_1$
0	0.0247	—	0	0.0478	—	0	0.0972	—
4.75	0.0179	0.0293	4.27	0.0368	0.0265	6.03	0.0685	0.0252
8.63	0.0133	0.0310	10.87	0.0235	0.0284	11.42	0.0475	0.0273
14.58	0.0084	0.0322	15.80	0.0162	0.0298	15.85	0.0337	0.0291
20.07	0.0054	0.0330	21.82	0.0099	0.0313	21.18	0.0219	0.0306
			26.32	0.0065	0.0330	26.70	0.0139	0.0316
						33.10	0.0079	0.0329

Es scheint sich hier um eine Zustandsänderung des Platins durch die Reaktion selbst zu handeln, welche um so deutlicher sichtbar ist, je schneller die Hauptreaktion verläuft. Auf Grund der zuerst von Haber[1]) aufgestellten und dann auch von Euler[2]) vertretenen Theorie, dass die H_2O_2-Katalyse durch Platin in zwei Stufen verlaufe:

$$yH_2O_2 + nPt = Pt_nO_y + yH_2O$$
$$Pt_nO_y + yH_2O_2 = nPt + yH_2O + yO_2,$$

können wir annehmen, dass es sich bei dieser Zustandsänderung des Platins um die erste Reaktionsstufe, d. h. um die Bildung einer festen Platinsauerstoffphase Pt_nO_y handelt. In der That ist diese Habersche Auffassung der H_2O_2-Katalyse als einer Reduktion des Pt-Sauerstoffs durch H_2O_2 die zur Zeit beste Darstellung der Erscheinungen.

Wenn die Reaktion erster Ordnung sein soll, so muss sich ihre erste Stufe, die Sättigung des Platins mit Sauerstoff, bis zu einem bestimmten Betrage, im Vergleich zu der zweiten Stufe, der Reduktion des Platinsauerstoffs durch Wasserstoffsuperoxyd, mit unendlich grosser Geschwindigkeit vollziehen. In dem Masse aber, wie diese Sättigung des Platins mit Sauerstoff eine ungenügende ist, müsste auch seine Aktivität relativ kleiner erscheinen. Es ist uns aber nicht gelungen, eine Platinlösung durch vorherige Behandlung mit H_2O_2 so zu präparieren und mit Sauerstoff zu sättigen, dass sie nunmehr nach Zusatz neuer Portionen von Wasserstoffsuperoxyd das bewusste Ansteigen der Konstanten während des Versuches nicht mehr zeigt. Zum Beweise diene Tabelle 3.

Tabelle 3.

a. 10 ccm Platinflüssigkeit + 20 ccm H_2O_2-Lösung.

$C_{Pt} = 0.000014$.

t	$a-x$	$0.4343 k_1$	t	$a-x$	$0.4343 k_1$
0	26.0	—	0	26.3	—
6.75	14.1	0.0395	5.93	15.8	0.0372
11.75	7.8	0.0448	10.90	9.3	0.0413
17.91	3.8	0.0467	16.00	4.8	0.0462

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **18**, 40 (1898); Diese Zeitschr. **34**, 513 (1900); Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 441 (1901). [2]) Öfvers. af K. Vetenskaps Förhandl. 1900, 267. Ref. Wied. Beibl **24**, 949 (1900).

b. 10 ccm Platinlösung wurden mit 20 ccm H_2O_2-Lösung gemischt, und nach Ablauf der Reaktion wurden neue 20 ccm H_2O_2-Lösung hinzugesetzt.

$C_{Pt} = 0.0000084$.

t	$a-x$	$0.4343 k_1$	t	$a-x$	$0.4343 k_1$
0	40·0	—	0	39·6	—
6·9	27·8	0·0236	5·9	29·2	0·0225
13·2	18·5	0·0254	12·5	19·1	0·0254
18·9	12·2	0·0274	18·4	13·1	0·0261
26·5	7·3	0·0279	25·1	7·9	0·0279
31·2	4·9	0·0293	30·3	5·3	0·0289

Tabelle 3b beweist, dass das mit Wasserstoffsuperoxyd vorbehandelte Platin noch dieselbe Zunahme der Konstante k_1 mit fortschreitender Reaktion zeigt, wie das nicht vorbehandelte Platin in Tabelle 3a.

Wenn also, wie Euler behauptet, das Platin durch die Gegenwart des H_2O_2, resp. durch den daraus absorbierten Sauerstoff aktiv wird, so scheint diese Aktivität doch nach Zersetzung des H_2O_2 wieder in reversibler Weise zurückzugehen[1]).

Wie schon in der ersten Mitteilung gesagt wurde, ist nach unseren Erfahrungen das Ansteigen der Konstante während der Reaktion um so unmerklicher, je langsamer die Reaktion verläuft, also besonders bei sehr geringen Platinmengen oder bei gewissen Vergiftungsfällen.

Graphische Darstellung der Versuchsergebnisse.

Anstatt die Grössen $T = a - x$ und t zur graphischen Darstellung des Reaktionsverlaufes zu wählen, wurde eine anschaulichere Ordinate benutzt. Zu diesem Zwecke wurden die Grössen $\log \frac{T_0}{T} = \log \frac{a}{a-x}$ als Ordinaten und die Zeiten t als Abscissen aufgetragen. Ein Vergleich der Fig. 1 und 2 nach den Versuchsbeispielen der Tabelle 4 zeigt sofort den Vorteil der zweiten Darstellungsweise. Dieselbe lässt (vergl. Fig. 2) die eventuelle Abweichung von dem Reaktionsverlauf erster Ordnung graphisch leicht erkennen. Falls Gleichung (1) streng erfüllt ist, muss $\log \frac{T_0}{T}$ in Fig. 2 als eine geradlinige Funktion von t erscheinen. Wir sehen sofort in Fig. 2, wie weit die Versuche der Tabelle 4 diese Bedingung erfüllen. Da die Kurven sich hier der geraden Linie viel mehr nähern, als in der Darstellungsweise der Fig. 1, so sind auch nach dem Schema der Fig. 2 die in dieser Arbeit oft nötig werdenden graphischen Interpolationen viel leichter. Da die Tangenten an die Kurven im Schema der Fig. 2 den jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten k_1 direkt propor-

[1]) Dies soll durch Versuche bei variablem O_2-Druck noch näher geprüft werden.

Tabelle 4.

$c_{Pt} = 0{\cdot}0000103.$

t	$a-x$	k_1	t	$a-x$	k_1
0	12·92	—	0	12·95	—
2·53	10·32	0·0384	3·68	9·50	0·0366
6·08	7·22	0·0414	10·43	4·83	0·0410
11·18	4·19	0·0436	17·72	2·28	0·0425
16·32	2·30	0·0460			
22·92	1·00	0·0485			

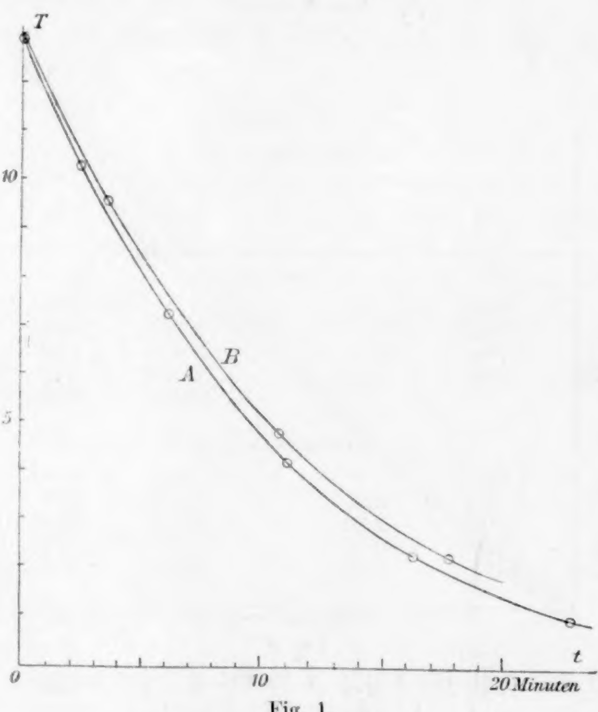


Fig. 1.

tional sind, so sieht man an der Verminderung der Steilheit der Kurve durch Giftzusatz den Grad der Vergiftung des Platins und an der Abweichung der Kurven von der Geraden direkt den Sinn einer Störung der Reaktionsordnung. Eine Beschleunigung der Reaktion oder ihre „Erholung von einer Vergiftung" macht sich in einem Steilerwerden der Kurve, in einer Abbiegung nach oben hin, eine Verzögerung oder „Vergiftung" in einem horizontaleren Verlauf der Kurve, eine mit der Zeit zunehmende Vergiftung in einer Abbiegung der Kurve nach unten hin bemerkbar. Um die Daten verschiedener Kurven derselben Figur miteinander numerisch zu vergleichen, wurden in den Diagrammen die Zeiten graphisch auf-

gesucht, nach welchen die Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds auf den gleichen Bruchteil der zur Zeit $t = 0$ vorhandenen Menge gesunken war. Wir wählten hierzu die Bruchteile $\frac{1}{\sqrt{2}}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$. Dann ist bezüglich $\log \frac{T_0}{T} = 0{\cdot}151,\ 0{\cdot}301,\ 0{\cdot}602$, und bei strenger Gültigkeit der ersten Ordnung müssten sich die zugehörigen Zeiten verhalten nach der Proportion:

$$t_{\frac{1}{\sqrt{2}}} : t_{\frac{1}{2}} : t_{\frac{1}{4}} = 1 : 2 : 4.$$

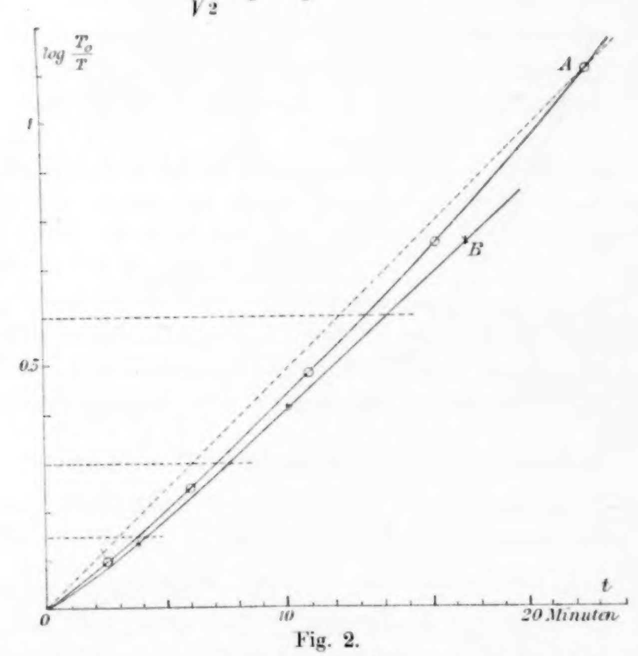


Fig. 2.

So ergiebt sich z. B. für Kurve A in Fig. 2 experimentell:

$$t_{\frac{1}{\sqrt{2}}} : t_{\frac{1}{2}} : t_{\frac{1}{4}} = 3{\cdot}8 : 7{\cdot}1 : 13{\cdot}5.$$

Der Hauptvorteil der Kurven besteht in der direkten Veranschaulichung, wie sich die katalytische Aktivität des Platins bei unseren Versuchen mit der Zeit ändert oder konstant bleibt und durch Gifte vermindert wird.

Die Wirkung der Gifte.

Blausäure.

Eines der stärksten Blutgifte ist bekanntlich die Blausäure. Dieselbe lähmt auch, wie Schönbein, Jacobson, Schaer und E. Buchner gezeigt haben, schon in äusserst geringen Mengen die katalytische

Wirkung des Blutes und der Fermente auf Wasserstoffsuperoxyd[1]). **Bredig** und **Müller von Berneck** haben nun auch in ihrer ersten Mitteilung bereits eine ganz analoge Lähmung, eine „Vergiftung", der Platinkatalyse durch eine äusserst geringe Menge von Blausäure festgestellt. Unsere Resultate stimmen in allen Punkten mit denjenigen jener ersten Mitteilung überein und sollen dazu dienen, diese merkwürdige Erscheinung noch weiter kennen zu lehren. In den folgenden Tabellen sind die Konzentrationen C der Giftzusätze stets in g-Molen pro Liter angegeben, wobei die gebrauchte Molekularformel des Giftes als Index hinzugefügt ist.

Tabelle 5.

$C_{Pt} = 0{\cdot}0000103.$

t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
		$C_{CNH} = 0.$			
0	11·80	—*	0	12·12	—
3·90	8·30	0·0393	3·77	8·50	0·0409
7·90	5·70	0·0400	7·22	6·06	0·0415
11·96	3·70	0·0422	18·35	1·90	0·0437
16·55	2·04	0·0460			
		$C_{CNH} = 0{\cdot}00000005.$			
0	12·15	—*	0	12·00	—
6·27	9·56	0·0164	6·31	9·24	0·0179
15·79	6·00	0·0194	15·25	6·07	0·0192
23·95	3·61	0·0223	24·63	3·44	0·0220
34·8	1·72	0·0240	35·03	1·71	0·0242
		$C_{CNH} = 0{\cdot}0000001.$			
0	12·14	—	0	12·16	—*
9·96	9·08	0·0130	9·30	9·22	0·0129
22·7	5·86	0·0139	21·9	6·12	0·0138
35·3	3·52	0·0152	34·0	4·00	0·0142
46·6	2·06	0·0166	44·9	2·63	0·0148
		$C_{CNH} = 0{\cdot}0000002.$			
0	11·89	—			
10·8	9·86	0·0075			
25·7	7·72	0·0073			
38·2	6·27	0·0073			
49·4	5·04	0·0075			
62·1	4·05	0·0075			
86·1	2·15	0·0086			

[1]) Nähere Litteraturangaben vergl. **Bredig** und **Müller** v. **Berneck**, loc. cit S. 327—333, sowie die Monographie des einen von uns: „Über anorgan. Fermente". S. 68–74. Leipzig 1901.

t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
		$C_{CNH} = 0.0000005$.			
0	12·51	—*	0	12·45	—
13·9	11·13	0·00367	15·1	11·22	0·00298
34·1	9·63	0·00331	34·8	9·87	0·00290
53·8	8·39	0·00325	55·4	8·64	0·00285
209·2	1·57	0·00430	206	2·23	0·00362
		$C_{CNH} = 0.000001$.			
0	12·47	—*	0	12·48	—
26·4	11·03	0·0020	26·4	11·34	0·0016
47·0	10·19	0·0019	47·0	10·60	0·0015
229	4·07	0·0021	223	2·78	0·0029
255	3·17	0·0023			
		$C_{CNH} = 0.000002$.			
0	12·51	—*	0	12·35	—
8·0	12·16	0·0015	10	12·08	0·0010
27·5	11·48	0·0014	21·5	11·34	0·0019
47·0	10·90	0·0013	50	10·74	0·0012
76·0	10·24	0·0011	79·5	9·80	0·0013
285	6·00	0·0011	289	1·19	0·0035

Fig. 3.

In obiger Tabelle 5 sind die bei konstanter Platinmenge und verschiedenen Blausäuremengen erhaltenen Geschwindigkeiten der H_2O_2-Zersetzung angegeben. In Fig. 3 sind die mit einem * versehenen Versuchsreihen der Tabelle 5 in der besprochenen Weise graphisch aufge-

tragen. Wie schon in der ersten Mitteilung hervorgehoben wurde, ist die Menge Blausäure, welche noch eine merkliche lähmende Wirkung auf die Platinkatalyse auszuüben vermag, erstaunlich gering. Bei unserem neuen stark aktiven und empfindlichen Platinpräparat wird die Wirkung von 0·0000103 *Pt* nach Tabelle 9 schon durch ein Mol *HCN* in 20 Millionen Litern auf die Hälfte herabgesetzt. Eine solche Lösung enthält nur noch 0·0014 Milligramm Blausäure im Liter, und die Wirkung einer so verdünnten Blausäure ist, wie man aus der Übereinstimmung der beiden Parallelversuche sieht, noch ganz gut quantitativ bestimmbar.

Auch das Blut lässt, wie Kobert[1]) gezeigt hat, in seinem veränderten Verhalten gegen Wasserstoffsuperoxyd noch 0·002 Milligramm Blausäure mit Sicherheit erkennen.

Die Kurven für $C_{HCN} = 0{\cdot}00000005$ und $C_{HCN} = 0{\cdot}0000001$ in Fig. 3 sind konvex zur *t*-Axe, während die Kurven für höhere *HCN*-Konzentration zuerst konkav sind und erst später konvex werden. Die Abnahme der Aktivität des Platins, wie sie sich in der anfänglichen Konkavität der Kurven andeutet, lässt auf eine mit der Zeit zuerst noch zunehmende Lähmung schliessen, welche später und bei sehr geringen Giftmengen sofort übergeht in eine Konvexität der Kurven zur *t*-Axe, welche sich aus einem wieder Aktiverwerden des Platins, aus einer „Erholung" derselben von der „Vergiftung" mit der Zeit erklären lässt.

Diese Erholungserscheinungen beim Platin und ihre Analogie zu ganz ähnlichen Beobachtungen von Schönbein u. a. beim Blut und bei Fermenten hat der eine von uns schon in Gemeinschaft mit R. Müller von Berneck hervorgehoben. Daselbst wurde auch bereits die Erholung des Platins, wie sie sich in dem Steilerwerden der Kurven mit der Zeit äussert, als eine Verbrennung der Blausäure gedeutet, die auch im Blute angenommen wird. Man hat bereits nach Kobert[2]) die Oxydation der Blausäure im Blute durch Wasserstoffsuperoxyd benutzt, um die Vergiftungserscheinungen des Blutes und der Atmungsvorgänge durch Blausäure, wie sie z. B. in den südafrikanischen Goldwäschereien eintreten, durch subkutane Einverleibung von H_2O_2 in das Blut zu heilen. Dass thatsächlich die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd das mit Blausäure vergiftete Platin wieder aktiv macht, geht aus den beiden Versuchen der Tabelle 6 hervor.

---

[1]) Über Cyanhämoglobin, S. 44. Stuttgart 1891.

[2]) Kobert, loc. cit. S. 47. Lehrbuch der Intoxikationen S. 516.

Tabelle 6.

$C_{Pt} = 0{\cdot}0000103$ $C_{HCN} = 0{\cdot}0000001$.

A.			B.		
t	T	$\frac{1}{t} \log \frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t} \log \frac{T_0}{T}$
0	12·08	—	0	14·97	—
6·93	9·99	0·0118	8·17	11·34	0·0147
15·73	7·78	0·0121	15·14	8·57	0·0159
23·00	5·97	0·0133	24·20	5·85	0·0169
31·20	4·43	0·0140	32·62	3·93	0·0178
39·47	3·13	0·0149	39·62	2·78	0·0185

Während in Versuch A das mit ***HCN*** vergiftete Platin nach 15 Minuten Inkubationszeit sogleich auf seine katalytische Aktivität geprüft wurde, war in Versuch B dieselbe Menge des mit Blausäure vergifteten Platins zunächst mit Wasserstoffsuperoxyd noch 35 Minuten lang digeriert worden und wurde erst dann auf seine Aktivität unter erneutem H_2O_2-Zusatz geprüft. Wie man sieht, ist das mit Blausäure vergiftete, dann aber mit H_2O_2 behandelte Platin merklich aktiver als das nicht mit H_2O_2 „geheilte" Platin.

Die Analogie der Blausäurewirkung auf Blut und Enzyme und auf Platinsol äussert sich aber nicht nur in ihrer Heftigkeit und in den Erholungserscheinungen, sondern auch darin, dass die Reihenfolge, in welcher ***HCN*** und H_2O_2 zum Katalysator, d. h. also zum Blut, Enzym oder Metallsol gesetzt werden, wichtig ist für den erzielten Grad der Lähmung.

Die Tabelle 7 und Fig. 4 illustrieren diesen Einfluss der Reihenfolge auf die Grösse der Giftwirkung: In Versuch A wurde wie gewöhnlich das Wasserstoffsuperoxyd zuletzt zum Reaktionsgemisch hinzugesetzt, so dass die Blausäure vorher Zeit hatte, auf das kolloidale Platin einzuwirken. In Versuch B dagegen wurde die Platinlösung zuletzt zu dem Reaktionsgemisch hinzugefügt.

Tabelle 7.

$C_{Pt} = 0{\cdot}000031$.

$C_{HCN} = 0$			$C_{HCN} = 0{\cdot}00004$ A			B.		
t	T	$\frac{1}{t} \log \frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t} \log \frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t} \log \frac{T_0}{T}$
0	12·00	—						
2·83	7·26	0·0769	0	13·12	—	0	12·98	—
4·61	5·11	0·0800	34	12·76	0·00035	37	12·15	0·00078
7·78	2·63	0·0845	95	12·35	0·00027	95	11·30	0·00063
9·45	1·75	0·0885	129	11·97	0·00031	122	9·77	0·00101
11·85	0·99	0·0914	193	8·92	0·00087	136	8·80	0·00123
						187	5·30	0·00208

Der Unterschied zwischen Versuch A und B kann folgendermassen erklärt werden: In A war der Katalysator bereits etwas durch das Gift

geschwächt, bevor er in Berührung mit dem Wasserstoffsuperoxyd kam, so dass sowohl dessen Zersetzung wie auch die Oxydation der Blausäure durch *Pt*-Katalyse nur langsam sich vollziehen kann. In Versuch B dagegen kommt das noch aktive Platinsol in Kontakt mit einer Mischung von H_2O_2 und Blausäure, so dass letztere oxydiert werden kann, bevor sie die Giftwirkung auf das Platin ausübt. Die Konkavität des ersten Kurventeiles zur t-Axe in Fig. 4 zeigt uns aber, dass die Blausäure auch in Gegenwart von H_2O_2 oder gerade wegen dessen Gegenwart noch weiter lähmend wirkt. Der schnelle Anstieg der Kurven im

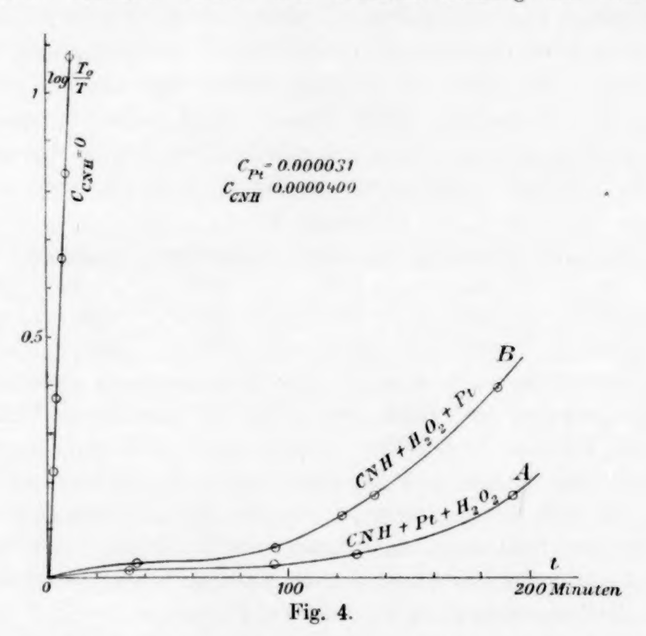


Fig. 4.

weiteren Verlaufe des Versuches ist auch erklärlich, da das Gift, die Blausäure, um so schneller verschwindet, je schneller seine Oxydation infolge des Wiederaktivwerdens des Platins wird, so dass sich nun die Reaktion mit ungeheurer Beschleunigung vollzieht. Obige Versuche machen es sehr wahrscheinlich, dass die Inkubationsdauer einigen Einfluss auf die Giftwirkung der Blausäure bei der Platinkatalyse hat. Wir werden bezüglich aller dieser Punkte lehrreiche Parallelerscheinungen später bei der Kohlenoxydvergiftung des Platins kennen lernen.

Auch beim Blute hat Schönbein[1]) diesen Einfluss der Reihenfolge des Giftzusatzes beobachtet. Er schreibt:

[1]) Zeitschr. f. Biologie **3**, **144** (1867).

„Ich darf jedoch nicht unbemerkt lassen, dass es, um die besagte Reaktion zu erhalten, keineswegs gleichgültig ist, in welcher Aufeinanderfolge man Blausäure und H_2O_2 zu der Blutflüssigkeit fügt. Denn wird das Superoxyd in einiger Menge zuerst beigemischt, so . . . . . wird das Wasserstoffsuperoxyd ebenso lebhaft katalysiert, als wenn keine Blausäure im Blute vorhanden wäre."

Einen ähnlichen Einfluss der Reihenfolge hat Ed. Schaer[1]) bei der Blausäurehemmung der katalytischen Wirkung des Abrusenzyms und des Malzenzymes auf H_2O_2 beobachtet.

Um einen zahlenmässigen Überblick über den Zusammenhang zwischen Giftmenge und Grösse der Lähmung bei der Platinkatalyse des H_2O_2 zu erhalten, haben wir aus Fig. 3 für die Kurven mit verschiedenen HCN-Mengen nach Seite 8 graphisch die Zeiten gleicher Umsetzung (in gleichen Bruchteilen der ursprünglichen H_2Q_2-Menge) ermittelt und in Tabelle 8 verzeichnet:

Tabelle 8.

	$C_{HCN} = 0$	0·00000005	0·0000001	0·0000002	0·0000005	0·000001
$t_{1/\sqrt{2}}$	3·8	8·5	11·7	20·5	47	88
$t_{1/2}$	7·5	15·4	22·0	40·9	(89)	
$t_{1/4}$	13·6	26·4	41·8	75	(155)	

Es wurde nun auch versucht, den Zusammenhang zwischen Reaktionsverlangsamung und Giftkonzentration bei konstanter Platinmenge durch eine Formel darzustellen, und es wurde auch eine empirische Form gefunden, die sich in vielen Fällen recht gut bewährt hat. Nennen wir $t_{0\,1/2}$ die Zeit, welche nötig ist, um die H_2O_2-Konzentration durch die katalysierte Reaktion ohne Giftzusatz auf die Hälfte sinken zu lassen, und hat $t_{c\,1/2}$ dieselbe Bedeutung für die Katalyse in Gegenwart des Giftes von der Molkonzentration c, so stellt die Formel:

$$\frac{t_{c\,1/2} - t_{0\,1/2}}{t_{0\,1/2}} = ac^b \tag{2}$$

mit den Konstanten a und b die meisten unserer Versuche recht gut dar. Wenn die Giftkonzentration $c = 0$ ist, verschwinden beide Seiten der Gleichung. Um die Grössen a und b zu kennen, braucht man drei Versuchsreihen, welche die Zeiten für 50 % Umsetzung bei zwei verschiedenen Giftkonzentrationen und im Nullversuch ohne Gift mit derselben Platinmenge ermitteln.

Die Konstanten a und b sind natürlich für jedes Gift spezifisch. a ist von Substanz zu Substanz sehr verschieden, b schwankt dagegen

[1]) Festschr. zum 50jähr. Jubil. der Proff. Kölliker und Nägeli. Zürich 1891.

meist nur zwischen den Grenzen 0·5 und 1·2. Machen wir $t_{c^{1/2}} = 2 t_{0^{1/2}}$, d. h. suchen wir die Konzentration $[c]_G$ des Giftes auf, welche die Reaktionszeit gerade auf den doppelten Betrag erhöht, so erhalten wir aus Gleichung (2):

$$a\left[c\right]_G^b = 1$$

und:

$$\left[c\right]_G = \left(\frac{1}{a}\right)^{\frac{1}{b}}. \qquad (2a)$$

Bezeichnen wir nun den reziproken Wert von $[c]_G$ mit G und nennen G die „Giftigkeit" des Zusatzes für die angewandte Platinmenge, so haben wir als Bedeutung der Konstanten a und b die Formel:

$$G = a^{\frac{1}{b}}.$$

G ist also die Verdünnung der Giftlösung[1], in welcher die erste Hälfte der Reaktion mit nur halb so grosser Geschwindigkeit verläuft, als wie in giftfreier Lösung. Wir betonen nochmals den rein empirischen Charakter der obigen Formeln, die aber sich der Erfahrung gut anpassen. Für Blausäure erhalten wir so nach Tabelle 9:

Tabelle 9.

$\log^{10} a = 7{\cdot}324$; $b = 1$; $[c]_{HCN} = 0{\cdot}000000047$ $G_{HCN} = 21000000$.

c_{HCN}		0	5.10^{-8}	1.10^{-7}	2.10^{-7}	5.10^{-7}
$t_{1/2}$	beob,	7·5	15·4	22·0	40·9	89
	ber.	—	15·4	23·3	39·1	86·5

Werfen wir nun die Frage auf, wie denn obige lähmende Wirkung der Blausäure auf das Platin zustandekommt, so liegt es zunächst nahe, an eine Zerstörung des Katalysators durch die Blausäure etwa durch Auflösung des Platins zu Cyanüren zu denken[2]. In der That haben wir nach 24stündiger Einwirkung einer konzentrierten Cyankaliumlösung auf kolloidalen Platinsol schliesslich doch im Filtrate merkliche Mengen (0·4 mg) gelösten Platins erhalten können. Indessen blieb doch 93 %, also die Hauptmenge des angewandten Platins (5·2 mg) koaguliert und ungelöst auf dem Filter zurück. Auch ist der Unterschied in den hier wie in unseren katalytischen Versuchen angewandten Cyankonzentrationen doch zu gross, als dass eine völlige Auflösung des Platins im katalytischen Versuche ohne weiteres sehr wahrscheinlich wäre. Dieser Punkt soll in einer späteren Mitteilung mit Herrn W. Reinders über die Goldkatalyse des H_2O_2 näher besprochen werden.

[1] Natürlich bei gegebener Platinmenge, welche in unseren Versuchen zumeist rund 100.10^{-7} g-Atom *Pt* beträgt.

[2] Vergl. Deville und Debray, Ber. d. d. chem. Ges. **9**, 355 (1876).

Vom Standpunkte der Haberschen Theorie (Seite 5), dass es der im Platin gelöste Sauerstoff ist, welcher zersetzend auf das Wasserstoffsuperoxyd wirkt, könnte man auch annehmen, dass die Blausäure diesen zur Reaktion nötigen Platinsauerstoff infolge ihres Reduktionsvermögens verbraucht und so die H_2O_2-Katalyse hemmt.

Auch bei der Katalyse des H_2O_2 durch Blut ist man zu der Vorstellung einer chemischen Wirkung der Blausäure gelangt. So schreibt Kobert[1]): „Fragen wir, was wir über unsere wunderbare Substanz wissen, welche die Reduktion des stehenden Blutes bedingt, und die das H_2O_2 so prompt zerlegt, so können wir darauf nur die Antwort geben: es ist die, vielleicht aldehydische, wirksame Gruppe im Molekül des lebenden Protoplasmas, die im Arterin enthalten ist und auch bei der Zerstörung desselben durch destilliertes Wasser noch fortexistiert und dann neben dem Hämoglobin in Lösung vorhanden ist. Ebendieselbe Gruppe ist in Cytin und in allem lebenden Protoplasma der Tiere und Pflanzen enthalten und bedingt, dass alle diese Protoplasmaarten H_2O_2 zerlegen und mit Oxyhämoglobin gemischt in verkorkter Flasche das letztere reduzieren, indem sie selbst den Sauerstoff aufzehren. Alle stark reduzierenden Stoffe, wie Hydrazin, Hydroxylamin oder HCN, wandeln unsere wirksame Gruppe im Protoplasmamolekül in eine unwirksame um und töten dadurch das Protoplasma.“

Ist in dem Arterin und in den Fermenten eine Aldehyd- oder Ketogruppe vorhanden[2]), so könnte man ihre Vergiftung durch Blausäure und Hydroxylamin (vgl. später) ebenfalls chemisch durch Nitril- und Oximbildung erklären.

Ein Versuch, ob die Wanderungsrichtung der elektrischen Konvexion des Platinsols[3]) durch Blausäurezusatz geändert wird, indem die Potentialdifferenz zwischen Platin und Lösung durch Blausäurezusatz ihr Vorzeichen wechselt, fiel negativ aus. Auch in Gegenwart von Blausäure wandert das Platinsol zur Anode, gerade so wie ohne Giftzusatz.

Jodcyan.

Nach Kobert[4]) ist Jodcyan ein äusserst starkes Blut- und Protoplasmagift. Es wirkt auf Warmblüter nur drei- bis viermal weniger

[1]) Über Cyanmethämoglobin, S. 45.

[2]) Vergl. Loew, Pflüg. Archiv f. Physiologie **22**, 503 (1880).

[3]) Vergl. A. Coehn, Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 63 (1897); Zsigmondy, Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 546 (1898); Bredig, Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, 954; Anorgan. Fermente S. 12—17; Hardy, Diese Zeitschr. **33**, 385 (1900).

[4]) Über Cyanmethämoglobin, S. 54, 57; Lehrbuch der Intoxikationen S. 520.

giftig, als die in ihm enthaltene Blausäure. Durch diese physiologische Notiz angeregt, haben wir daher auch die Giftigkeit des Jodcyans auf die Platinkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds untersucht. Hierbei stellte in den Versuchen der Tabelle 10 sich in der That heraus, dass das Jodcyan auch eines der stärksten Platingifte ist und auch hierin der Blausäure nur wenig nachsteht.

Das Jodcyan wurde aus Jod und Quecksilbercyanid in alkoholischer Lösung hergestellt. Das Präparat wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Äther und wiederholte Sublimation im Vakuum gereinigt. Es zeigte noch einen sehr geringen Stich von Rotfärbung durch eine minimale Spur von Merkurijodid, wir glauben aber nicht, dass diese Spur von Verunreinigung unsere Resultate sehr wesentlich beeinflusst hat, da die Grössenordnung der Quecksilbervergiftung des Platins, wie wir sehen werden, nicht grösser ist als die der Jodcyanvergiftung.

Tabelle 10.
$c_{Pt} = 0.0000103$.

t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
		$c_{JCN} = 0$.			
0	12·92	—*	0	12·54	—
2·53	10·32	0·0384	4·12	8·57	0·0401
6·08	7·22	0·0414	7·37	6·19	0·0415
11·18	4·19	0·0436	12·25	3·68	0·0437
16·32	2·30	0·0460	19·75	1·52	0·0462
22·92	1·00	0·0485	27·77	0·57	0·0483
		$c_{JCN} = 0.000000025$.			
0	12·80	—*	0	12·70	—
6·43	8·58	0·0269	8·37	7·46	0·0276
12·33	5·58	0·0292	14·31	4·80	0·0296
17·53	3·73	0·0305	19·24	3·21	0·0310
22·8	2·37	0·0321	26·4	1·73	0·0328
28·4	1·47	0·0331			
		$c_{JCN} = 0.00000005$.			
0	12·75	—*	0	12·83	—
6·20	8·89	0·0252	5·53	9·27	0·0255
12·23	6·15	0·0258	11·47	6·42	0·0261
17·42	4·39	0·0265	18·13	4·13	0·0272
25·1	2·60	0·0276	24·9	2·58	0·0280
31·4	1·60	0·0286	31·1	1·57	0·0293
		$c_{JCN} = 0.0000001$.			
0	12·78	—	0	12·88	—*
6·87	9·34	0·0200	5·92	9·65	0·0211
13·85	7·06	0·0186	12·75	7·23	0·0197
19·65	5·55	0·0184	19·02	5·58	0·0187
25·7	4·32	0·0183	25·0	4·30	0·0191
34·3	3·00	0·0184	32·9	2·98	0·0194
43·3	2·02	0·0185	42·6	1·88	0·0196

t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
		$C_{JCN} = 0·00000025.$			
0	12·97	—	0	13·02	—*
7·32	10·69	0·0115	6·55	10·55	0·0138
17·1	9·05	0·0091	17·3	7·91	0·0125
28·7	6·54	0·0104	28·4	6·20	0·0113
33·3	6·00	0·0101	40·6	4·85	0·0105
41·2	4·92	0·0102	51·2	3·72	0·0106
51·4	3·84	0·0103	66·3	2·69	0·0103
66·8	2·73	0·0101			
		$C_{JCN} = 0·0000005.$			
0	12·93	—*	0	13·00	—
9·62	9·64	0·0133	11·7	9·30	0·0124
22·2	7·74	0·0100	23·0	7·65	0·0100
32·9	6·72	0·0087	35·5	6·36	0·0087
45·9	5·70	0·0077	44·8	5·58	0·0082
55·6	5·10	0·0073	67·2	4·32	0·0071
71·1	4·40	0·0066	89·2	3·31	0·0067
100·1	3·09	0·0062	116·5	2·45	0·0062
127·1	2·26	0·0060			
		$C_{JCN} = 0·000001.$			
0	12·90	—	0	12·96	—*
7·7	10·75	0·0104	6·7	10·68	0·0125
18·9	8·87	0·0086	17·5	9·01	0·0090
30·2	7·84	0·0072	29·0	7·91	0·0074
43·0	7·00	0·0062	41·6	7·13	0·0063
53·1	6·50	0·0056	52·1	6·60	0·0056
65·7	5·95	0·0051	64·2	6·04	0·0052
102·7	4·76	0·0042	101·0	4·87	0·0042
126·4	4·17	0·0039	124·9	4·29	0·0038
151·3	3·69	0·0036	150·1	3·74	0·0036
		$C_{JCN} = 0·00000192.$			
0	13·10	—*	0	13·19	—
8·3	11·00	0·0092	7·7	11·35	0·0085
25·2	9·08	0·0063	24·2	9·50	0·0059
40·5	8·25	0·0049	38·8	8·50	0·0049
57·8	7·44	0·0042	57·0	7·60	0·0042
97·3	6·14	0·0034	96·1	6·32	0·0033
145·5	5·02	0·0029	144·6	5·22	0·0028
179·0	4·49	0·0026	178·2	4·65	0·0025
		$C_{JCN} = 0·0000192.$			
0	13·28	—*	0	13·23	—
8·0	11·85	0·0061	9·1	11·86	0·0053
25	10·70	0·0038	25	10·90	0·0034
59	9·60	0·0024	58	9·80	0·0023
192	7·78	0·0012	191	7·78	0·0012
328	6·79	0·00089	327	6·73	0·00090
1429	3·93	0·00037	1429	3·68	0·00039

t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
$C_{JCN} = 0{\cdot}0000958$.					
0	13·35	—	0	13·42	—
7·5	12·35	0·0057	7·0	12·45	0·0047
26	11·42	0·0026	28	11·48	0·0024
54	10·86	0·0016	54	10·80	0·0017
104	10·06	0·0012	328	8·66	0·00058
329	8·67	0·00057	457	8·21	0·00047
458	8·16	0·00046	1539	6·42	0·00021
1541	6.30	0·00021			
$C_{JCN} = 0{\cdot}000958$.					
0	13·52	—			
8·37	12·85	0·0027			
16·2	12·66	0·0018			
30·2	12·39	0·0013			
41·3	12·00	0·0011			

Fig. 5.

Zunächst fällt die zumeist vorzügliche Übereinstimmung der Parallelversuche untereinander in der Tabelle 10 auf. So stimmen z. B. die Konstanten der beiden Parallelversuche mit noch 1 Mol Jodcyan in 40 Millionen Litern Wasser innerhalb weniger Prozente miteinander überein. Die Versuche der Tabelle 10 waren im Beginn des Semesters gemacht worden, wo offenbar die Luft des Arbeitssaales noch sehr wenig mit zufälligen „Giften“ verunreinigt war[1]), und so kam nur die Wirkung

[1]) Vergl. Bigelow, Diese Zeitschr. **26**, 493 (1898).

der absichtlich zugesetzten Giftmenge rein und ungestört, selbst in den äussersten Verdünnungen zur Geltung. Die Versuche * der Tabelle 10 sind in Fig. 5 gezeichnet. Die Kurven zeigen manche interessante Einzelheiten.

Deutlich sichtbar ist in den konzentrierteren Lösungen ein Konkavwerden der Kurven nach unten, das als ein noch weiter fortschreitendes Inaktivwerden des Platins, als eine fortgesetzte Vergiftung desselben durch das *JCN* aufzufassen ist, die aber auch mit der Zeit immer langsamer wird, da sich die Kurven mit der Zeit immer mehr verflachen. Die Krümmung der Kurven, ihre Konkavität nach unten, vom Nullpunkt an, also die Geschwindigkeit der Vergiftung des Platins, ist um so grösser, je konzentrierter das Gift ist, was auch vom Standpunkt des Massengesetzes ganz verständlich ist.

Auch hier hat sich unsere Interpolationsformel (2) von S. 14 für die Funktion zwischen katalytischer Wirkung und Giftkonzentration bewährt. Nur die Zeiten bei den letzten beiden grössten Giftkonzentrationen wurden als zu ungenau nicht berücksichtigt.

Tabelle 11.

C_{ICN}		0	25.10^{-9}	50.10^{-9}	100.10^{-9}	250.10^{-9}	500.10^{-9}	$1000 \cdot 10^{-9}$	1920.10^{-9}
$t_{1/2}$	beob.	7·11	10·5	11·6	16·0	26·3	35·8	54·6	84·1
	ber.	—	10·3	12·4	15·9	24·4	36·0	55·3	85·1

$\log^{10} a = 5{\cdot}254$; $b = 0{\cdot}739$; $[c]_{ICN} = 0{\cdot}00000078$; $G_{ICN} = 12800000$.

Noch in einer Verdünnung von ungefähr 13 Millionen Litern pro Mol setzt also Jodcyan die katalytische Wirkung von 0·0000103 *Pt* auf die Hälfte herab.

Jod.

Nach dem obigen Befunde beim Jodcyan konnte man besonders gespannt sein, ob sich auch das freie Jod für die Platinkatalyse des H_2O_2 als lähmendes „Gift" erweisen würde. Dies ist nun in der That der Fall. Jod gehört ebenfalls zu den stärksten Platingiften, was um so sonderbarer ist, als bei höherer Temperatur gerade durch die katalytische Wirkung von Platin[1]) die Vereinigung des Jods mit trockenem Wasserstoffgas zu *HJ* bewirkt wird. In Gegenwart von flüssigem Wasser und von Sauerstoff ist das bei der H_2O_2-Katalyse offenbar anders.

Um den Einfluss des Glasalkalis auf die äusserst geringen Jodmengen der Tabelle 12 möglichst gering zu halten, wurden die Jodlösungen stets erst kurz vor dem Versuche durch Verdünnen hergestellt.

---

[1]) Vergl. Bodenstein, Diese Zeitschr. **13**, 60 (1894).

Tabelle 12.

$c_{Pt} = 0{\cdot}0000103$.

t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
		$c_{J_2} = 0$.			
0	12·17	—*	0	12·40	—
3·67	8·96	0·0362	9·65	5·07	0·0402
8·57	5·60	0·0394	13·95	3·21	0·0420
13·03	3·50	0·0415	17·10	2·25	0·0433
		$c_{J_2} = 0{\cdot}0000001$.			
0	12·33	—*	0	12·02	—
7·32	8·40	0·0228	13·50	5·74	0·0238
14·69	5·94	0·0216	26·3	2·90	0·0235
23·4	3·92	0·0213	40·5	1·34	0·0235
30·4	2·88	0·0208			
36·6	2·10	0·0210			
		$c_{J_2} = 0{\cdot}0000002$.			
0	12·39	—*	0	12·10	—
5·15	10·28	0·0157	10·73	7·80	0·0178
10·48	8·45	0·0158	26·5	4·26	0·0171
19·2	6·31	0·0156	39·1	2·80	0·0163
26·9	4·93	0·0149	53·2	1·58	0·0166
35·5	3·74	0·0148			
42·9	3·02	0·0143			
49·3	2·49	0·0141			
		$c_{J_2} = 0{\cdot}0000004$.			
0	12·36	—*	0	12·06	—
5·55	9·98	0·0168	14·15	6·98	0·0168
10·78	8·43	0·0154	29·5	4·38	0·0149
20·4	6·38	0·0141	42·9	2·83	0·0147
28·1	5·19	0·0134	55·1	1·96	0·0143
36·5	4·28	0·0126			
44·0	3·62	0·0121			
50·6	3·10	0·0119			
		$c_{J_2} = 0{\cdot}000001$.			
0	12·47	—*			
3·17	11·58	0·0101			
12·58	9·38	0·0098			
21·9	7·76	0·0094			
32·8	6·35	0·0089			
44·4	5·18	0·0086			
55·6	4·40	0·0081			
194·0	0·79	0·0062			
		$c_{J_2} = 0{\cdot}000002$.			
0	12·47	—	0	12·43	—*
12·65	9·76	0·0085	10·05	10·14	0·0089
25·1	8·32	0·0070	19·98	8·67	0·0073
36·3	7·29	0·0064	30·2	7·57	0·0072
56·1	5·99	0·0057	45·0	6·47	0·0063
76·9	4·98	0·0052	51·8	5·98	0·0061
			191·1	1·96	0·0042

t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
		$C_{J_2} = 0.000004$.			
0	12·45	—*	0	12·48	—
6·98	11·01	0·0076	7·40	10·97	0·0076
15·48	9·84	0·0066	15·49	9·89	0·0065
22·9	9·05	0·0060	22·7	9·18	0·0059
36·9	7·82	0·0055	37·1	7·97	0·0052
48·9	7·02	0·0051	50·7	7·17	0·0047
60·3	6·48	0·0047	92·5	5·37	0·0040
90·9	5·13	0·0042	116·8	4·67	0·0037
114·2	4·44	0·0039			

Die mit * bezeichneten Versuche der Tab. 12 sind in Fig. 6 graphisch dargestellt.

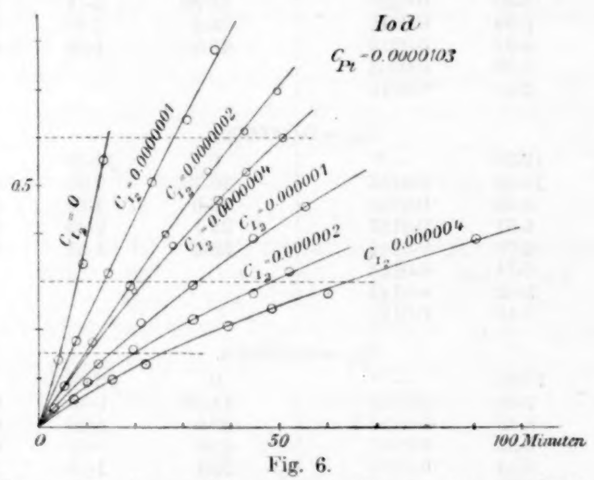


Fig. 6.

Die Kurve für die verdünnteste Jodlösung ist geradlinig, während alle anderen Kurven mehr oder weniger konkav zur t-Axe sind, was eine stetige Abnahme der Platinaktivität, also eine Zunahme der Vergiftung mit der Zeit während des Versuches anzeigt. Wir können hieraus schliessen, dass das Jod während des Versuches nicht wie die Blausäure mit ihren zur t-Axe konvexen Kurven in einen weniger giftigen Stoff übergeführt wird. Beim Jod giebt es also keine „Erholungserscheinungen".

Über den Zusammenhang zwischen Lähmung und Konzentration des Giftes giebt wieder unsere empirische Formel (2) genügende Auskunft, wie Tabelle 13 beweist:

Tabelle 13.

C_{I_2}		0	1.10^{-7}	2.10^{-7}	4.10^{-7}	10.10^{-7}	20.10^{-7}	40.10^{-7}
$t^{1/2}$	beob.	7·7	13·9	19·8	21·6	33·8	48·4	65·7
	ber.	—	13·9	17·2	22·2	33·0	46·3	66·7

$\log^{10} a = 4{\cdot}182$; $b = 0{\cdot}611$; $[c]_{I_2} = 0{\cdot}00000014$; $G_{I_2} = 7\,000\,000$.

Um zu zeigen, wie verschieden empfindlich für Jod ein anderes Platinpräparat sein kann, geben wir in Tabelle 14 eine ältere Versuchsreihe wieder:

Tabelle 14.

$C_{Pt} = 0{\cdot}000011$.

t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
$C_{J_2} = 0$.			$C_{J_2} = 0{\cdot}0000005$.		
0	14·45	— *	0	14·3	— *
6·71	9·8	0·0252	5·5	11·7	0·0160
13·0	6·6	0·0261	11·4	9·5	0·0158
20·0	4·1	0·0274	18·2	7·45	0·0156
24·9	2·8	0·0286	24·8	5·9	0·0157
			30·7	4·8	0·0155
			38·9	3·7	0·0151
			47·3	2·7	0·0153
			56·7	2·1	0·0147
$C_{J_2} = 0{\cdot}0000015$.					
0	14·7	—	0	14·6	— *
6·02	12·3	0·0128	6·05	12·3	0·0122
13·6	10·0	0·0123	13·5	10·1	0·0119
20·6	8·2	0·0123	22·3	8·0	0·0117
34·7	5·8	0·0116	33·9	6·0	0·0114
50·0	4·2	0·0109	48·9	4·3	0·0109
121·4	0·90	0·0100	120·6	0·92	0·0100
$C_{J_2} = 0{\cdot}000005$.					
0	14·4	— *			
6·77	12·45	0·0093			
17·2	10·3	0·0084			
26·1	9·0	0·0078			
37·0	7·6	0·0075			
47·9	6·5	0·0072			
67·9	5·0	0·0068			
95·8	3·0?	0·0071			
$C_{J_2} = 0{\cdot}000015$.					
0	15·2	— *	0	15·1	—
8·0	13·35	0·0071	7·6	13·5	0·0064
14·7	12·3	0·0063	15·4	12·3	0·0058
24·0	11·2	0·0055	24·5	11·4	0·0050
39·3	9·7	0·0050	40·3	10·2	0·0042
67·7	7·8	0·0043	66·6	8·4	0·0038
90·3	6·65	0·0040	83·9	7·7	0·0035
$C_{J_2} = 0{\cdot}00005$.					
0	14·7	— *	0	14·7	—
18·5	13·7	0·0016	22·7	13·5	0·0016
45	13·0	0·0012	48·3	12·8	0·0012
84	12·2	0·00096	124	11·5	0·00086
130	11·6	0·00079	157	11·1	0·00078
154	11·3	0·00074	193	10·8	0·00069
194	10·95	0·00066	232	10·4	0·00065
232	10·6	0·00061			

Fig. 7 giebt die mit * bezeichneten Versuche der Tabelle 14 graphisch wieder. Tabelle 15 zeigt die Gültigkeit der Interpolationsformel:

Tabelle 15.

C_{I_2}		0	5·10−7	15·10−7	50·10−7	150·10−7
$t_{1/2}$	beob.	11·5	19·5	25·7	40·8	71·2
	ber.	—	19·6	26·5	41·4	66·2

$\log^{10} a = 3{\cdot}388$; $b = 0{\cdot}562$; $[c]_{I_2} = 0{\cdot}00000094$; $G_{I_2} = 1070000$.

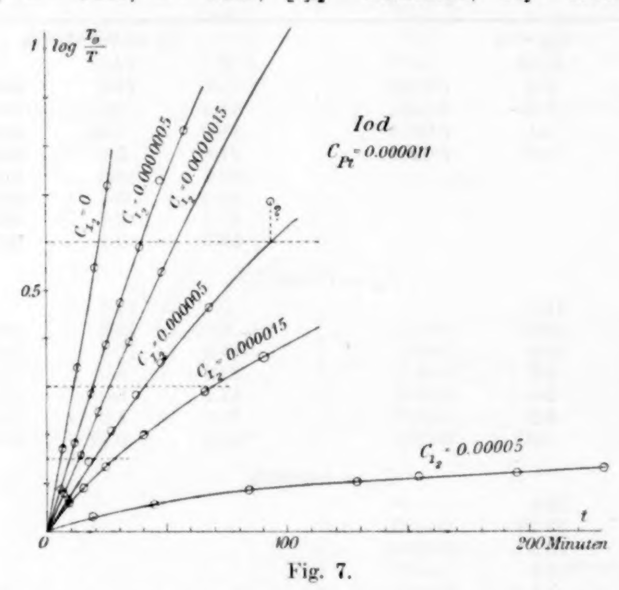


Fig. 7.

Während also die Giftigkeit C_{J_2} bei dem Platinpräparat der Tabelle 12 7 Millionen Liter betrug, ist sie für das Platinpräparat der Tabelle 14 zwar von derselben Grössenordnung, aber nur etwa 1 Million Liter pro Mol Gift. Dieser Unterschied kann übrigens bei den enormen Verdünnungen schon von dem verschiedenen Alkaligehalt der Gläser herrühren. Jedenfalls aber ist die ausserordentliche Giftigkeit des Jods für die Platinkatalyse des H_2O_2 ausser Zweifel. Das Jod gilt übrigens auch als ein intensives Blutgift[1]), indem es die Blutkörperchen zerstört.

Die Giftigkeit des Jods für die Platinkatalyse kann verschiedene Ursachen haben. Es kann sowohl reduzierend wie oxydierend wirken, Platinverbindungen bilden und auch sehr leicht von Kolloiden absorbiert werden.

---

[1]) Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen, S. 373, 520.

Brom.

Wenn das Jod dadurch lähmend wirkt, dass es das Platin unter Oxydation chemisch angreift, so wäre wohl zu erwarten, dass Brom noch stärker lähmend wirken sollte. Der Versuch ergab uns aber gerade das Gegenteil. Tabelle 16 wurde mit demselben Platinpräparat wie die Tabelle 14 erhalten:

Tabelle 16.

$C_{Pt} = 0{\cdot}000011.$

$C_{Br_2} = 0.$			$C_{Br_2} = 0{\cdot}0000125.$			$C_{Br_2} = 0{\cdot}000125.$		
t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
0	14·0	—	0	14·2	—	0	14·4	—
5·14	10·7	0·0239	6·07	10·3	0·0229	4·3	13·5	0·0065
13·24	6·4	0·0257	14·5	6·8	0·0213	11·4	12·2	0·0063
21·3	3·6	0·0277	21·0	4·7	0·0229	20·3	11·15	0·0055
26·4	2·5	0·0283	25·8	3·7	0·0226	31·2	10·1	0·0049
			41·0	1·6	0·0231	50·1	8·4	0·0047
						62·7	7·6	0·0044
						82·7	6·5	0·0042
						101·0	5·7	0·0040

Die Versuche ergeben die Fig. 8, deren Kurven denen des Jods ähnlich sind. Durch Interpolation erhalten wir.

Tabelle 17.

C_{Br_2}	0	0·0000125	0·000125
$t_{1/2}$	12·1	14·1	69·8

$\log^{10} a = 6{\cdot}376,\ b = 1{\cdot}46,\ [c]_{Br_2} = 0{\cdot}000043,\ G_{Br_2} = 23000.$

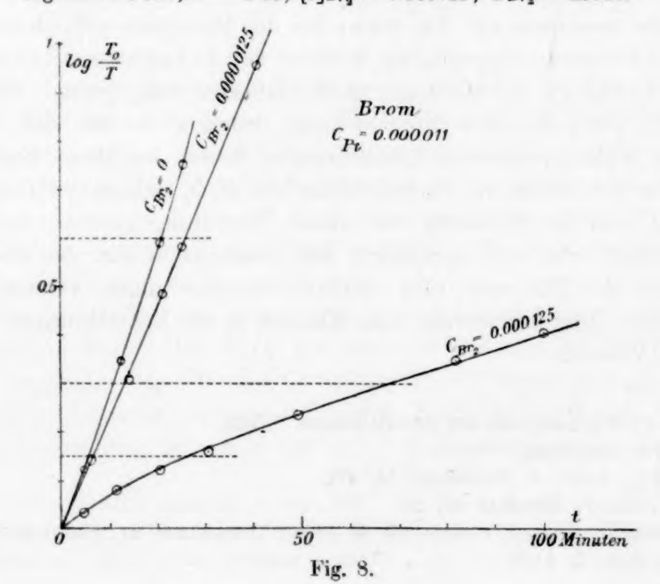


Fig. 8.

Die „Giftigkeit“ des Broms ist also viel geringer als die des Jods.

Kohlenoxyd.

Eines der heftigsten Blutgifte ist das Kohlenoxyd und in seiner physiologischen Wirkung der Blausäure auffallend ähnlich[1]). Zwar lähmt es nach E. Buchner und Albert[2]) die alkoholische Gärung mit Zymase nicht, wohl aber beeinträchtigt Kohlenoxyd nach Nasse[3]) die Wirkung der Invertase.

Es war interessant nachzusehen, ob das Blutgift Kohlenoxyd ebenso wie das Blutgift Blausäure auch ein Platingift ist. Schon Faraday[4]) hat festgestellt, dass die Gegenwart von *CO* ebenso wie die von Äthylen die Knallgaskatalyse durch Platinbleche lähmt. Entfernt man aber das *CO*, so fängt das Platin wieder an zu wirken. Ebenso haben neuerdings Lunge und Harbeck[5]) gezeigt, dass die Platinkatalyse bei der Äthanbildung aus Äthylen und Wasserstoff durch die Gegenwart von *CO* gelähmt wird. Sie führen diese Lähmung auf die Bildung einer noch nicht isolierten Platinkohlenoxydverbindung zurück.

Wir haben nun auch die Wirkung des Kohlenoxyds auf die Platinkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds untersucht und sind zu völlig analogen Resultaten wie bei der Blausäure gekommen. Es haben sich hierbei aber so eigentümliche Komplikationen, die besonders auf den schon bei der Blausäure gefundenen und beim *CO* besonders ausgeprägten Einfluss der Inkubationsdauer und der Reihenfolge der Mischung zurückzuführen sind, gezeigt, dass wir erst nach eingehender Untersuchung Ordnung in den sich zuerst scheinbar widersprechenden Erscheinungen finden konnten. Bald war durch den *CO*-Zusatz die Platinkatalyse des H_2O_2 nahezu vollständig gelähmt, und die Erholung von dieser Vergiftung geschah entweder ganz plötzlich oder sehr allmählich, bald hingegen schien das Platin in Gegenwart des *CO* sogar viel aktiver als ohne dieses vermeintliche Gift zu sein. Erst schrittweise kam Klarheit in die Erscheinungen durch folgende Versuche:

---

[1]) Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen S. 526.
[2]) Privatmitteilung.
[3]) Pflüg. Archiv f. Physiologie **15**, 471.
[4]) Ostwalds Klassiker **87**, 29.
[5]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **16**, 50 (1898); Drehschmidt, Muspratts Techn. Chemie (4. Aufl.) **3**, 1146.

Tabelle 18.

$c_{Pt} = 0·0000103$.

I. $C_{CO} = 0$			II.			IV.		
t	T	$\frac{1}{t} \log \frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t} \log \frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t} \log \frac{T_0}{T}$
0	16·90	—	0	6·87	—	0	6·85	—
3·32	14·02	0·0244	1·90	5·11	0·068	1·92	5·58	0·0463
6·65	11·44	0·0255	4·32	3·47	0·069	3·57	4·65	0·0470
11·65	8·15	0·0272	6·57	2·72	0·061	5·82	3·67	0·0466
15·08	6·52	0·0275	9·35	1·70	0·065	9·75	2·37	0·0473
18·17	5·06	0·0288	12·02	1·22	0·063	12·27	1·78	0·0478
23·63	3·43	0·0294	14·34	0·90	0·062	14·44	1·40	0·0478
26·88	2·70	0·0296				17·32	1·00	0·0482
						20·20	0·75	0·0476
						23·25	0·53	0·0479

III.		V.	
t	T	t	T
0	6·88	0	7·19
2·93	6·84	4	7·22
5·66	6·85	8·5	7·20
9·90	6·83	19·3	7·20
16·46	6·81	32·4	7·12
20·73	6·77	125·2	7·02
24·38	6·72	165·6	7·04
27·68	6·41	231	6·93
29·63	3·95	302	6·80
31·51	2·81	365	6·74
33·28	2·10	1204	5·00
36·26	1·41		
38·15	1·07		
47·77	0·37		

In Versuch I der Tabelle 18 haben wir (Fig. 9) den Nullversuch ohne CO-Zusatz. In II war die Platinflüssigkeit 10 Sekunden lang in einer Atmosphäre von Kohlenoxydgas geschüttelt worden und dann wurde sogleich das Wasserstoffsuperoxyd hinzugegeben. Da die Inkubationsdauer zu kurz war und nicht stark genug geschüttelt worden war, zeigte sich das Platin nicht vergiftet. Die Reaktionsgeschwindigkeit war vielmehr im Gegenteil sogar erheblich gesteigert. Die Abnahme des H_2O_2-Titers rührt zwar hier nicht ganz allein nur vom katalytischen Zerfall des H_2O_2 her, sondern teilweise ist das H_2O_2 auch zur Oxydation des CO zu CO_2 verbraucht worden. Schon M. Traube[1]) hat diese Verbrennung des CO durch H_2O_2 in Gegenwart von Palladium beobachtet, und auch wir haben Kohlensäurebildung aus CO und

[1]) Gesammelte Abhandl. S. 441. 525; Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 123 (1883); **22**, 1496 (1889). — Baumann, Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2150 (1883). — Remsen und Keiser, Amer. chem. Journal **4**, 454.

H_2O_2 in Gegenwart von Platinflüssigkeit erhalten. Jedoch ist der grösste Teil der H_2O_2-Abnahme auf seinen Zerfall in Wasser und freien Sauerstoff und nur zum geringen Bruchteil auf CO_2-Bildung zurückzuführen. Siehe weiter unten.

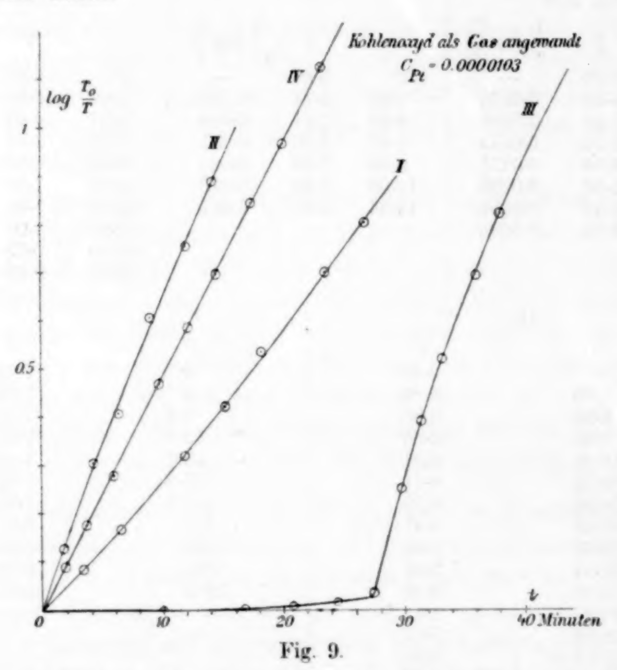


Fig. 9.

Versuch III zeigt den gewöhnlichsten Fall: Hier war die Platinlösung 15 Sekunden lang mit einer CO-Atmosphäre geschüttelt worden und war dadurch so stark vergiftet, dass zuerst beim Zusatz von H_2O_2 die Reaktion äusserst langsam verlief. Erst nach etwa 28 Minuten wurde die Reaktion plötzlich sehr schnell, indem sich die Kurve III (Fig. 9) sehr plötzlich steil nach oben wendet, und verlief nun so bis zur völligen Zersetzung des H_2O_2 sogar erheblich schneller als im Nullversuch, wie die bedeutend geringere Steilheit der Kurve I des Nullversuches beweist. Wie die katalytische Aktivität des Platins durch die CO-Vergiftung mit darauffolgender Erholung so erheblich erhöht werden kann, lässt sich wahrscheinlich durch die Annahme deuten, dass das zuerst bei der Vergiftung vom Platin absorbierte oder chemisch gebundene Kohlenoxyd dann vom H_2O_2 verbrannt und dabei die Platinoberfläche besonders fein aufgelockert oder blank geätzt wird, so dass dann plötzlich eine Art „Silberblick" der katalytischen aktiven Platinoberfläche eintritt.

Versuch IV zeigt zweifellos, dass die erhöhte Geschwindigkeit der Titerabnahme des H_2O_2 nicht gänzlich der Verbrennung des Kohlenoxyds zuzuschreiben ist. Die Platinlösung war hier mit Kohlenoxyd behandelt und darauf mit H_2O_2 versetzt worden. Nachdem das H_2O_2 zersetzt war, wurde durch die Lösung noch Luft eine Zeitlang zur Vertreibung der letzten Reste des CO und CO_2 hindurchgeleitet. Erst zu der so behandelten Lösung wurde nun von neuem H_2O_2 hinzugesetzt und nun wurden die im Versuch IV angegebenen Messungen erhalten. Wie man sieht, zeigt auch ein so vergiftetes und wieder „geheiltes", d. h. von CO befreites Platin die doppelte Aktivität, als wie das unvergiftete Präparat, und zwar bleibt nun diese Aktivität während des Versuches von Anfang an recht konstant. Dieser Versuch wurde zu verschiedenen Malen und stets mit ähnlichem Ergebnis wiederholt.

In Versuch V war die Platinflüssigkeit 30 Sekunden lang mit dem Kohlenoxydgas geschüttelt und dadurch so stark vergiftet worden, dass die Erholung davon erst nach sehr langer Zeit und auch dann nur sehr langsam erfolgte.

Nach dem Vorangehenden kann man erwarten, dass die Reihenfolge, in welcher man CO und H_2O_2 zum Platin hinzugiebt, einen wesentlichen Einfluss auf den Eintritt und die Stärke der Vergiftung ausübt. Wird das H_2O_2 vor dem CO zum Platin hinzugesetzt, so kann das CO verbrannt werden, ehe es seine Giftwirkung auf das Platin entfalten kann. Dies bestätigt der Versuch II der Tabelle 19, bei welchem zuerst die H_2O_2-Lösung zu der CO-Atmosphäre in dem Reaktionsgefäss gebracht und dann erst zuletzt die Platinflüssigkeit hinzugegeben wurde.

Tabelle 19.

$C_{Pt} = 0{\cdot}0000103$.

I. $C_{CO} = 0$.			II. Zuerst H_2O_2-Lösung mit CO-Gas geschüttelt, dann erst Platin zugesetzt und die Mischung wieder mit CO geschüttelt.		
t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
0	16·90	—	0	14·37	—
3·32	14·02	0·0244	3·47	10·21	0·0430
6·65	11·44	0·0255	5·47	7·85	0·0481
11·65	8·15	0·0272	7·77	6·03	0·0488
15·08	6·52	0·0275	11·37	4·11	0·0479
18·17	5·06	0·0288	13·57	3·20	0·0481
23·63	3·43	0·0294			
26·88	2·70	0·0296			

Tabelle 19 und Fig. 10 zeigen deutlich, dass die Aktivität des mit CO nach vorherigem Zusatz von H_2O_2 behandelten Platins ebenso er-

höht ist, wie nach Erholung von einer CO-Vergiftung in Tabelle 18 und Fig. 9.

Um das Verhalten solches wiedererholten und dadurch stärker aktiv gewordenen Platins genauer zu studieren, wurden folgende Versuche in Tabelle 20 ausgeführt:

Versuch I: Zu 25 ccm einer Platinflüssigkeit von $C_{Pt} = 0{\cdot}0000112$ wurden 2 ccm Wasser und 2 ccm H_2O_2-Lösung im „Nullversuch" gesetzt.

Versuch II: Von derselben Platinflüssigkeit wurden 100 ccm mit Kohlenoxydgas 20 Sekunden lang geschüttelt, dann 10 ccm H_2O_2-Lösung hinzugegeben und die Katalyse derselben gemessen.

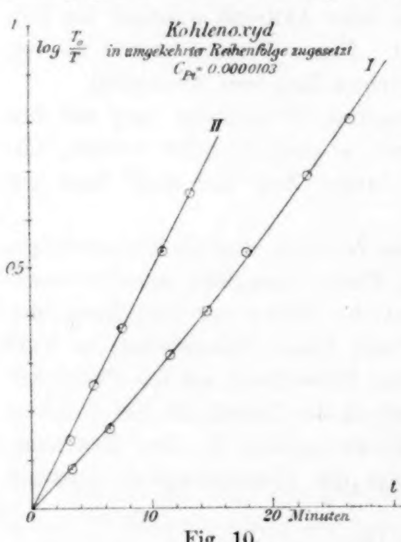


Fig. 10.

Versuch III: Durch die in Versuch II erhaltene Mischung wurde nach Ablauf der H_2O_2-Zersetzung kurze Zeit ein Luftstrom hindurchgeleitet, um das Kohlenoxyd ganz zu entfernen. Dann wurden zu 25 ccm der so behandelten Flüssigkeit von neuem 2 ccm H_2O_2-Lösung hinzugegeben und die Katalyse derselben gemessen.

Versuch IV: Von der in Versuch II erhaltenen Mischung wurden nach Ablauf der H_2O_2-Zersetzung 25 ccm kurze Zeit wieder mit Kohlenoxydgas geschüttelt, dann von neuem 2 ccm H_2O_2-Lösung hinzugegeben und die Katalyse gemessen.

Die Resultate sind in Tabelle 20 und Fig. 11 angegeben:

Tabelle 20.

t	T	$\frac{1}{t} \log \frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t} \log \frac{T_0}{T}$
	I. $C_{Pt} = 0{\cdot}0000093$. $C_{CO} = 0$. Nullversuch.			II. $C_{Pt} = 0{\cdot}0000102$. Mit CO vergiftet.	
0	6·60	—	0	7·51	
3·05	5·78	0·0190	3·53	7·52	
7·01	4·80	0·0198	6·78	7·48	
18·03	2·70	0·0216	10·10	7·43	
22·21	2·14	0·0221	12·56	5·70	
29·81	1·40	0·0226	14·22	3·84	
33·23	1·01	0·0245	15·85	2·04	
			17·78	1·12	
			21·18	0·33	
			24·20	0·13	

t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
III. $C_{Pt} = 0{\cdot}0000094$. Von CO-Vergiftung geheiltes Platin.			IV. $C_{Pt} = 0{\cdot}0000094$. Geheiltes und wieder mit CO vergiftetes Platin.		
0	7·03	—	0	7·67	
1·55	5·35	0·0769	2·74	7·64	
3·19	3·90	0·0802	6·27	7·60	
6·84	2·05	0·0782	9·77	7·60	
10·15	1·09	0·0800	13·64	7·61	
12·32	0·71	0·0807	17·57	7·51	
			20·60	7·49	
			24·97	5·50	
			26·30	3·25	
			27·72	2·33	
			30·24	1·41	
			33·85	0·70	

Fig. 11

Der Vergleich der Versuche und Kurven I und III (Tabelle 20, Fig. 11), lehrt, dass die Aktivität von erholtem Platin mehr als dreimal so stark ist, als die der Originalflüssigkeit. Versuch und Kurve IV lehren, dass erholtes Platin wieder vergiftet werden kann und sich auch wieder mit verstärkter Aktivität davon erholen kann.

Anstatt das CO als Gas einzuführen, haben wir auch Versuche angestellt, wo das CO in bei 20° gesättigter wässeriger Lösung zuge-

mischt wurde: Die Konzentration einer solchen *CO*-Lösung ist etwa 0·0008 molar. Da hiervon 20 ccm in jedem Versuche der Tabelle 21 und der zugehörigen Fig. 12 mit 10 ccm Platinflüssigkeit und 2 ccm H_2O_2-Lösung gemischt wurden, so war die schliessliche *CO*-Konzentration im Reaktionsgemisch nur etwa 0·0005 molar. Da ferner die Anfangskonzentration des H_2O_2 im Reaktionsgemisch etwa 60 mal grösser war, so konnte selbst eine vollständige Verbrennung des vorhandenen *CO* durch das H_2O_2 hier keinen erheblichen Einfluss auf den Titer des letzteren ausüben. Es wurden zwei Platinlösungen von demselben Originalpräparat und mit derselben Konzentration zu den Versuchen der Tabelle 21 verwandt. Die eine war vor Beginn der Versuche mit Kohlenoxyd und H_2O_2 vorbehandelt worden, um die Aktivität ihres Platins zu steigern. Die Versuche mit dieser Lösung sind in Tabelle 21 mit ** bezeichnet:

Tabelle 21.

$c_{Pt} = 0·0000135.$

t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
	I. $c_{CO} = 0$.			II.** $c_{CO} = 0$.	
0	5·75	—	0	5·47	—
2·11	5·16	0·0218	1·44	4·42	0·065
7·21	3·76	0·0256	4·47	2·54	0·074
10·78	2·87	0·0280	7·02	1·51	0·080
16·83	1·83	0·0296	9·39	0·90	0·083
21·20	1·29	0·0306	11·47	0·57	0·086
	III.			IV.**	
0	5·05	—	0	4·55	—
1·07	3·78	0·118	1·07	2·94	0·178
2·05	2·88	0·124	2·08	1·99	0·173
3·04	2·16	0·121	3·15	1·40	0·163
4·07	1·68	0·117	4·18	0·95	0·163
5·12	1·25	0·118	5·18	0·70	0·157
	V.			VI.**	
0	5·72	—	0	4·72	—
0·96	3·61	0·207	0·97	2·95	0·210
1·98	2·40	0·190	1·98	1·80	0·211
3·10	1·58	0·180	3·03	1·19	0·198
4·03	1·20	0·168	3·97	0·80	0·194
5·03	0·89	0·160	5·07	0·59	0·178
	VII.			VIII.**	
0	5·70	—	0	4·78	—
0·95	3·30	0·250	0·98	2·86	0·228
2·00	2·28	0·199	2·00	1·94	0·195
2·98	1·68	0·178	3·03	1·34	0·182
4·03	1·18	0·170	3·97	0·96	0·175
5·10	0·84	0·164	5·20	0·63	0.170

Beim Vergleiche von Versuch I und II sehen wir den grossen Unterschied zwischen der frischen Platinlösung und der mit *CO* und H_2O_2 vorpräparierten Platinflüssigkeit, indem letztere ungefähr dreimal so aktiv war, als die erstere. In Versuch V und VI war die Inkubationsdauer nahezu Null, d. h. das Wasserstoffsuperoxyd wurde sogleich nach der *CO*-Lösung hinzugesetzt. Hier zeigt sich die katalytische Aktivität des Platins sehr stark, nämlich in V etwa auf das Sechsfache des ursprünglichen Wertes, gesteigert. Der Unterschied zwischen V und VI ist nicht gross, weil wahrscheinlich in diesen Fällen das Maximum der Aktivität ohnehin erreicht ist. Jedoch ist der Unterschied der ersten

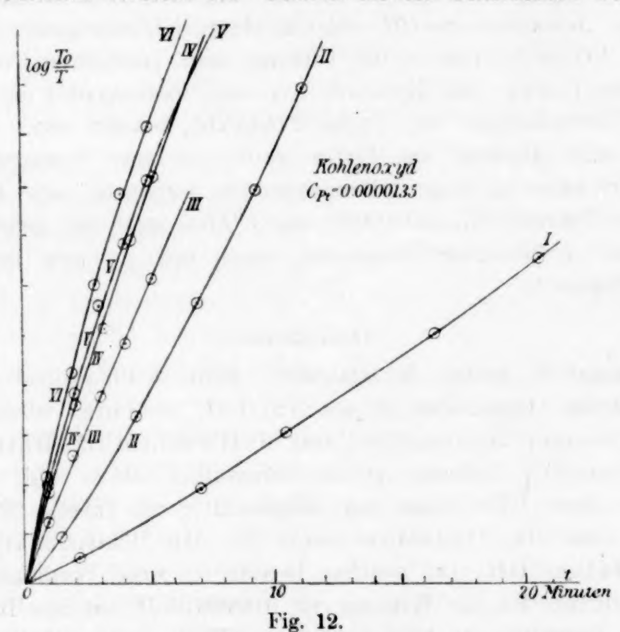


Fig. 12.

Titrierung sehr bezeichnend. Mit der erholten Platinflüssigkeit in VI giebt die erste Titrierung einen Kubikzentimeter weniger als der entsprechende Anfangstiter in I, wodurch die sehr grosse Schnelligkeit der Reaktion im Anfang des Versuches VI dargelegt wird. Dagegen ist die erste Titration bei der frischen Platinflüssigkeit in Versuch V ebenso gross als im Nullversuch I, was beweist, dass die Aktivität des Platins im ersten Moment nicht so gross ist, obwohl es den Maximalwert sehr schnell erreicht. In VII und VIII war die Inkubationszeit 3 Minuten, und die Beziehung dieser beiden Versuche zu einander ist dieselbe, wie die zwischen V und VI. In III und IV waren die Inkubationszeiten 160, resp. 140 Minuten.

Aus allen diesen Versuchen geht ganz klar hervor, dass man mit der wässerigen Lösung von CO das Platin nicht vergiften kann, sondern dass dieselbe sogar in Gegenwart von H_2O_2 die katalytische Aktivität des Platins bedeutend erhöht.

Die mit CO und H_2O_2 behandelte Platinflüssigkeit behält ihre erhöhte Aktivität tagelang unvermindert bei. Diese Vorbehandlung kann daher zur Herstellung von sehr aktivem (und dabei wahrscheinlich sehr empfindlichem) Platinsol empfohlen werden.

Die CO-Vergiftung des Platins, wie wir sie bei der Einwirkung des Kohlenoxydgases festgestellt haben, beruht entweder in einer reinen Ad- oder Absorption des CO oder in einer Kohleabscheidung[1]) (nach $2CO = CO_2 + C$) oder in der Bildung einer komplexen Verbindung des Platins (Lunge und Harbeck l. c.) oder Platinoxyduls mit CO, zumal da Verbindungen vom Typus $PtCl_2(CO)_n$ bekannt sind. Die „Erholung" oder „Heilung" des Platins beruht auf einer Verbrennung des CO. Wir haben in einigen Handversuchen festgestellt, dass in Gegenwart von Platinsol ($C_{Pt} = 0{\cdot}0005$) das CO-Gas auch mit gewöhnlichem O_2-Gas bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch nur sehr langsam, zu CO_2 verbrennt[2]).

Oxalsäure.

Bekanntlich spaltet die Oxalsäure leicht Kohlenoxyd ab. Für den tierischen Organismus ist sie ein Gift, welches ebenso, wie Blausäure oder Kohlenoxyd, den Stoffwechsel im Blute enorm verlangsamt[3]). Indessen ist sie bekanntlich schon viel weniger giftig als diese. Wir haben nun festgestellt (vergl. Tabelle 22 und 23 Fig. 13, dass die Oxalsäure auch für die Platinkatalyse ein mittelstarkes Gift ist, welches bereits in einer Verdünnung von 1260 Litern pro Mol die Wirkung von 0·0000135 Pt auf die Hälfte herabsetzt. Jedenfalls ist aber auch diese Wirkung der Oxalsäure verschwindend klein gegen die der Blausäure.

Ameisensäure.

Da auch Ameisensäure bekanntlich leicht Kohlenoxyd abspaltet, so haben wir nach einem Vorschlage von Herrn Prof. Ostwald auch diesen Stoff auf seine Giftigkeit für die Platinkatalyse untersucht.

---

[1]) Boudouard, Compt. rend. **128**, 822 (1899).

[2]) Vergl. E. v. Meyer, Journ. f. prakt. Chem. (2) **14**, 124. — Mond, Ramsay und Shields, Diese Zeitschr. **25**, 668 (1898).

[3]) Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen S. 217.

Tabelle 22.

$C_{Pt} = 0{\cdot}0000135$.

$C_{C_2O_4H_2} = 0$			$C_{C_2O_4H_2} = 0{\cdot}0005$			$C_{C_2O_4H_2} = 0{\cdot}0018$		
t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
0	5·84	—	0	6·00	—	0	5·77	—
2·15	4·15	0·069	4·02	4·15	0·0398	5·43	4·13	0·0267
5·24	2·33	0·076	7·65	2·82	0·0429	11·62	2·61	0·0297
8·15	1·13	0·079	12·20	1·74	0·0441	15·97	1·77	0·0321
11·49	0·59	0·087	16·17	1·22	0·0427	21·2	1·10	0·0340
14·89	0·26	0·091	20·1	0·90	0·0410	26·4	0·64	0·0361

Tabelle 23.

$C_{C_4O_4H_4}$	0	0·0005	0·0018
$t^1/_2$	4·0	7·1	10·3

$\log^{10} a = 1{\cdot}716$; $b = 0{\cdot}553$; $[c]_{C_2O_4H_2} = 0{\cdot}0008$; $G_{C_2O_4H_2} = 1260$.

Dabei zeigte sich aber ein sehr merkwürdiges Verhalten: Anstatt die Platinkatalyse zu lähmen, verstärkt nämlich die Ameisensäure schon in sehr geringen Konzentrationen dieselbe. Mit steigender Konzentration der Ameisensäure erreicht aber deren verstärkende Wirkung ein Maximum, so dass die Platinkatalyse bei höheren Ameisensäurekonzentrationen wieder nahezu auf ihren Wert im Nullversuch zurückkehrt. Dieses Verhalten wird durch die Tabelle 24 und die Fig. 14 veranschaulicht, in welcher diesmal die Mittelwerte von $\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$ als Ordinaten und die Ameisensäurekonzentrationen als Abscissen aufgetragen sind.

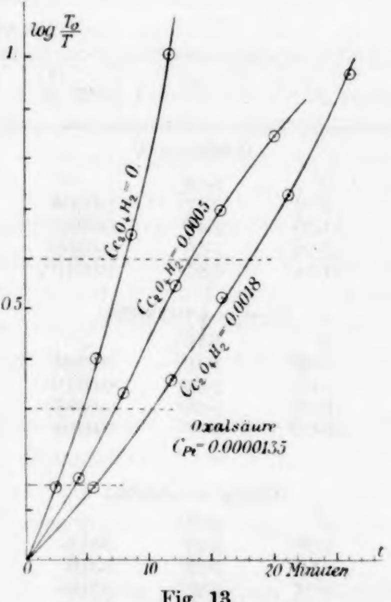


Fig. 13.

Die Ursache dieser Verstärkung der Platinkatalyse durch sehr verdünnte Ameisensäure können wir nicht angeben. Vielleicht liegt sie in dem Reduktionsvermögen derselben. Nach Deville und Debray[1]) haben Platin und Palladium keine Wirkung auf Ameisensäure, dagegen zerfällt dieselbe in Berührung mit fein verteiltem Rhodium katalytisch

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **7**, 1038 (1874).

in Kohlendioxyd und Wasserstoffgas. Iridium und Ruthenium wirken in ähnlicher Weise wie Rhodium.

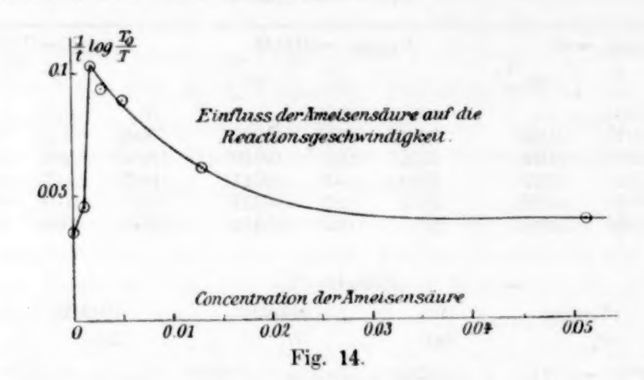


Fig. 14.

Tabelle 24.

$C_{Pt} = 0{\cdot}0000135.$

t	T	$\frac{1}{t} \log \frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t} \log \frac{T_0}{T}$
$C_{CHO_2H} = 0.$			$C_{CHO_2H} = 0{\cdot}000128.$		
0	5·64	—*	0	5·73	—
6·04	3·67	0·0308	3·83	4·11	0·0376
11·00	2·49	0·0323	9·48	2·44	0·0391
16·22	1·50	0·0355	15·62	1·38	0·0395
21·12	0·91	0·0375	20·12	0·87	0·0406
$C_{CHO_2H} = 0{\cdot}000256.$			$C_{CHO_2H} = 0{\cdot}000512.$		
0	5·73	—	0	5·66	—
3·80	4·16	0·0366	1·83	4·86	0·0361
9·05	2·63	0·0373	4·13	3·97	0·0373
15·45	1·45	0·0386	7·45	2·91	0·0388
20·03	0·91	0·0399	10·53	2·12	0·0405
			14·86	1·40	0·0408
$C_{CHO_2H} = 0{\cdot}00128.$			$C_{CHO_2H} = 0{\cdot}00256.$		
0	4·86	—	0	3·33	—
1·38	3·43	0·110	1·70	2·34	0·0902
3·30	2·23	0·103	3·34	1·63	0·0927
5·06	1·48	0·102	5·55	1·05	0·0904
6·73	0·99	0·103	7·85	0·62	0·0929
8·38	0·68	0·102			
$C_{CHO_2H} = 0{\cdot}00512.$			$C_{CHO_2H} = 0{\cdot}0128.$		
0	5·56	—	0	5·40	—
1·70	3·94	0·0877	2·10	4·02	0·0610
3·49	2·77	0·0865	3·87	3·15	0·0604
5·47	1·85	0·0873	7·15	1·97	0·0612
7·54	1·25	0·0861	11·87	1·02	0·0610
10·20	0·74	0·0859	19·67	0·44	0·0553

t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
$C_{HCO_2H} = 0.0512$.		
0	4.57	—
1.66	3.87	0.0433
4.88	2.98	0.0382
8.15	2.19	0.0393
16.86	1.00	0.0392
22.48	0.63	0.0383

C_{HCO_2H}	$t_{1/\sqrt{2}}$	$t_{1/2}$	$t_{1/4}$
0	5.0	9.5	16.8
0.000512	4.1	7.8	14.6
0.00128	1.4	2.9	5.9
0.00256	1.6	3.3	6.6
0.00512	1.8	3.5	7.0
0.0128	2.5	5.0	9.9
0.0512	3.8	7.7	15.5

Phosphor.

Die grosse Giftigkeit des Phosphors für den tierischen Organismus ist bekannt. Kobert[1]) schreibt hierüber: „So ist es vom chemischen Standpunkte aus gar nicht zu verstehen, wie in sauerstoffhaltigem Blute sich Spuren von Phosphor Stunden lang halten können, ohne oxydiert zu werden, und doch ist dies thatsächlich der Fall[2]). Noch merkwürdiger ist, dass der Phosphor sich nicht nur selbst im Organismus lange unoxydiert hält, sondern auch die zum Leben des Organismus notwendigen Oxydationsvorgänge in so eminenter Weise stört und aufhält, wie sonst höchstens Blausäure, Oxalsäure und Kohlenoxyd, mit denen der Phosphor in eine Gruppe von ganz spezifischen Stoffwechselgiften gesetzt werden kann. Wir müssen hier offen bekennen, dass wir die Phosphorwirkung auf rein chemischem Wege bis jetzt nicht erklären können. Durch eine vielbesprochene Arbeit von Bauer ist gezeigt worden, dass die vom Organismus aufgenommene Sauerstoffmenge und die abgegebene Kohlensäuremenge bei der *P*-Vergiftung enorm sinkt u. s. w.

Wir haben nun durch die folgenden Versuche konstatieren können, dass der Phosphor auch mit der Blausäure, dem Kohlenoxyd und der Oxalsäure in eine Gruppe von „Platingiften“ gehört, da er die Katalyse des H_2O_2 durch Platinsol schon in geringen Mengen erheblich lähmt.

In den Versuchen der Tabelle 25 war ein Stückchen Phosphor 21 Stunden lang in 10 ccm Platinflüssigkeit gelegt worden. Darauf wurden 20 ccm verdünnter H_2O_2-Lösung hinzugesetzt und die Platinkatalyse gemessen:

[1]) Lehrbuch der Intoxikationen S. 417—418.

[2]) Ein Verständnis dieses Verhaltens ist aber unseres Erachtens durch die namentlich von Graham und Centnerszwer untersuchten Erscheinungen möglich. Vergl. Diese Zeitschr. **26**, 1 (1898).

Tabelle 25.

t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
	$C_{P_4} = 0.$				
0	20·6	—	0	21·0	—
3·97	16·0	0·0277	9·15	9·4	0·0379
9·73	9·5	0·0345	16·1	3·8	0·0460
15·7	4·8	0·0403			
21·6	2·1	0·0461			
		$C_{P_4} = ?$			
0	21·5	—	0	21·6	—
19·9	19·8	0·00176	19·3	20·2	0·00150
37·6	18·0	0·00205	35·3	19·2	0·00145
69·3	14·9	0·00227	66·8	16·9	0·00158
106·9	11·4	0·00257	104·6	14·1	0·00177
180·6	6·0	0·00294	176·6	9·5	0·00201

Zu den Versuchen der Tabelle 26 wurde geschmolzener Phosphor bei etwa 40° mit Wasser geschüttelt. 5 ccm dieses so mit Phosphor gesättigten Wassers wurden zu 10 ccm Platinflüssigkeit hinzugesetzt und dann im Versuch *B* der Tabelle 26 die Platinkatalyse des H_2O_2 gemessen. In Versuch *C* befand sich während der Reaktion ein Stück Phosphor in der Mischung. Im Nullversuch *A* waren anstatt der Phosphorlösung 5 ccm reines Wasser hinzugesetzt.

Tabelle 26.

	A.			B.			C.	
t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
0	18·3	—	0	18·8	—	0	18·9	—
7·77	10·9	0·029	7·28	16·7	0·0070	7·00	17·4	0·0050
15·2	5·85	0·033	15·6	14·5	0·0071	15·1	16·0	0·0048
22·9	2·68	0·036	36·2	9·3	0·0085	36·8	12·85	0·0046
			56·8	5·6	0·0093	62·9	9·8	0·0045
						65·7	9·4	0·0046

In Tabelle 25 und 26 sehen wir deutlich den lähmenden Einfluss des Phosphors. Um aber die Menge des Phosphors besser dosieren zu können, wandten wir das folgende etwas umständliche Verfahren an:

Ein Stück Phosphor von 0·047 g wurde in 116 ccm Chloroform unter gelindem Erwärmen gelöst, nachdem das Chloroform vorher durch Auskochen in einem CO_2-Gasstrom von Luft befreit war. Ebenso wurde die Platinflüssigkeit durch einen CO_2-Gasstrom möglichst von Luft befreit. Zu 100 ccm Platinflüssigkeit wurden 0·5 ccm Phosphorlösung unter heftigem Umschütteln gesetzt. Die so erhaltene Platinflüssigkeit wurde in Tabelle 27 zu den Vergiftungsversuchen benutzt.

Tabelle 27.

$C_{Pt} = 0.0000103.$

i	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
	$C_{P_4} = 0.$			$C_{P_4} = 0; + CO_2.$	
0	9·90	— *	0	9·88	— *
3·12	8·12	0·0276	5·13	7·63	0·0218
5·96	6·19	0·0341	10·50	5·60	0·0236
11·32	4·35	0·0315	15·62	4·04	0·0249
17·25	2·57	0·0322	22·03	2·69	0·0256
23·7	1·38	0·0362	28·7	1·74	0·0262
34·0	0·48	0·0387			
	$C_{P_4} = 0; + CCl_3H.$			$C_{P_4} = 0; + CO_2 + CCl_3H.$	
0	9·97	—	0	9·96	— *
4·89	7·72	0·0227	7·00	7·87	0·0146
9·85	5·73	0·0245	14·35	6·07	0·0156
15·27	3·95	0·0263	21·1	4·83	0·0149
20·15	2·75	0·0277	27·7	3·81	0·0150
			35·8	2·87	0·0151
			64·8	1·10	0·0148
			$C_{P_4} = 0.000043; + CO_2 + CCl_3H.$		
0	10·29	— *	0	10·34	—
25·5	9·22	0·00184	23·5	9·33	0·00191
53·7	7·80	0·00223	50·6	7·97	0·00223
102·3	3·88	0·00413	99·4	3·57	0·00466

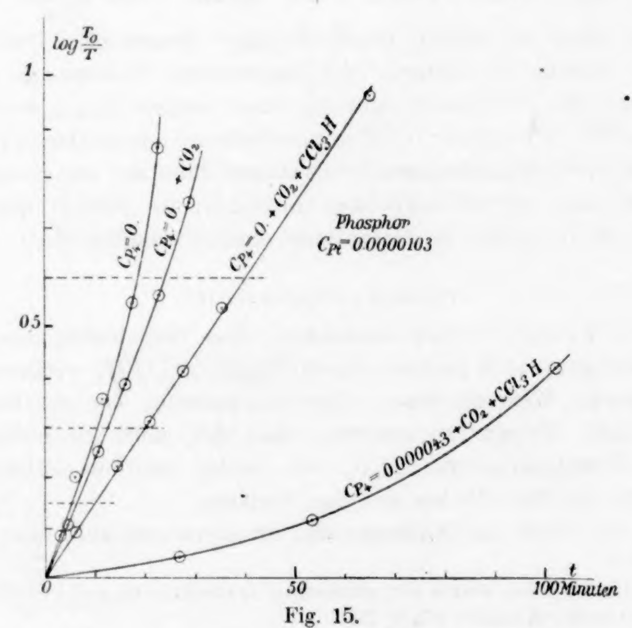


Fig. 15.

Um den Einfluss der CO_2 und des Chloroforms kennen zu lernen, haben wir auch in Tabelle 27 blinde Versuche mit diesen Stoffen, aber ohne Phosphor angestellt. Der schwache Giftigkeitsgrad des Chloroforms ist einer Verunreinigung desselben zuzuschreiben, da ein anderes Chloroformpräparat überhaupt keine Verminderung der Platinkatalyse bewirkte.

Wir sehen aus Tabelle 27 und Fig. 15, dass der Phosphor ein heftiges Platingift ist, dass aber auch hier Erholung eintritt, indem jedenfalls der Phosphor zu ungiftigen Stoffen oxydiert wird.

Phosphorige Säure.

Die phosphorige Säure ist nach unserem Befunde in Tabelle 28 viel weniger giftig, als der Phosphor.

Tabelle 28.

$C_{Pt} = 0{\cdot}0000103$.

$C_{H_3PO_3} = 0$			$C_{H_3PO_3} = 0{\cdot}00111$					
t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
0	25·88	—	0	26·49	—	0	26·55	—
2·70	19·74	0·0437	5·32	20·15	0·0224	5·83	20·10	0·0207
7·80	11·50	0·0452	11·60	14·38	0·0228	14·18	12·90	0·0221
12·80	6·37	0·0474	19·12	9·24	0·0239	29·00	5·62	0·0233
17·98	3·62	0·0479	24·69	6·68	0·0242	41·80	2·68	0·0238

Hier haben wir zufällig gerade diejenige Konzentration von H_3PO_3 getroffen, welche die Katalyse der angewandten Platinmenge auf die Hälfte reduziert. Wir haben hier also ohne weiteres $[c]_{H_3PO_3} = 0{\cdot}00111$: $G_{H_3PO_3} = 900$. Phosphor ist also mindestens hundertmal giftiger.

Auch der Giftigkeitsunterschied zwischen Phosphor und phosphoriger Säure hat sein physiologisches Analogon, da letztere bekanntlich auch für die Vorgänge im Organismus ziemlich ungiftig ist[1]).

Phosphorwasserstoff.

Schon Faraday[2]) hatte beobachtet, dass Platinbleche ihre katalytische Aktivität auf Knallgas durch Zusatz von PH_3 verlieren. Die physiologische Wirkung dieses Gases ist natürlich der des Phosphors sehr ähnlich. Es war zu erwarten, dass PH_3 auch ein heftiges Gift für die Platinkatalyse des H_2O_2 sein würde, und die Erfahrung in Tabelle 29 und Fig. 16 hat uns dies bestätigt.

Das Gas wurde aus Kalilauge und Phosphor entwickelt, mit Wasser

---

[1]) Kobert, Kompendium der praktischen Toxikologie (3. Aufl.) S. 87.

[2]) Ostwalds Klassiker 87, S. 30.

gewaschen und in eine Platinflüssigkeit eingeleitet, welche vorher durch einen H_2-Gasstrom von Luft befreit war. Die Konzentration des Phosphorwasserstoffs in dieser Flüssigkeit wurde annähernd dadurch bestimmt, dass man ihn mit überschüssigem Bromwasser zu Phosphorsäure oxydierte und das Brom mit KJ und $Na_2S_2O_3$ zurücktitrierte.

Tabelle 29.

$C_{Pt} = 0.0000104.$

$C_{PH_3} = 0.$

t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
0	7·10	—
4·27	5·80	0·0207
15·88	3·00	0·0236
26·85	1·41	0·0261
41·27	0·44	0·0292

$C_{PH_3} = 0.00024.$ (?)

t	T	t	T
0	7·35	0	7·41
11	7·36	9	7·39
36	7·33	36	7·30
83	7·09	82	7·01
232	5·23	231	5·07
299	4·30	297	4·30
347	3·77	345	3·70
394	3·23	393	3·29
453	2·85	451	2·80

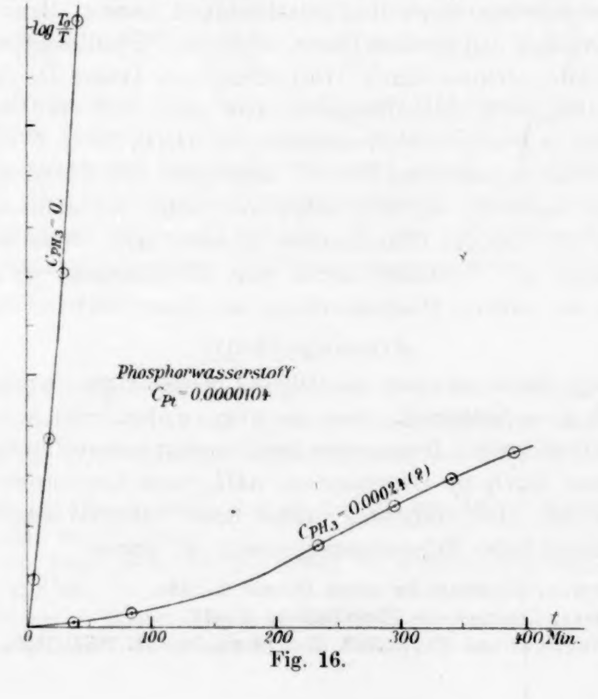


Fig. 16.

Wie wir aus Tabelle 29 und Fig. 16 ersehen, ist Phosphorwasserstoff in der That auch ein heftiges Gift für die Platinkatalyse des H_2O_2, und treten auch hier deutliche Erholungserscheinungen, offenbar unter Verbrennung des Giftes, ein. Durch Einwirkung von PH_3 auf H_2PtCl_6 hat man übrigens ein Platinhypophosphit erhalten[1]).

Arsenwasserstoff.

Arsenwasserstoff ist bekanntlich ein furchtbares Atmungsgift. Er löst die roten Blutkörperchen auf[2]). Nach unserem Befunde in Tabelle 30 ist er auch ein sehr starkes Platingift.

Tabelle 30.

$C_{Pt} = 0{\cdot}0000104$.

$C_{AsH_3} = 0$.			$C_{AsH_3} = x$.		
t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T'	T
0	6·07	—	0	7·23	7·04
5·78	4·75	0·0183	3·1	7·25	7·06
10·7	3·67	0·0204	8·6	6·99	6·80
16·3	2·75	0·0211	11·7	7·00	6·81
21·9	1·94	0·0226	16·4	6·94	6·75
27·3	1·47	0·0226	42·5	6·85	6·66
35·3	0·88	0·0238			

Zur Verdrängung des Luftsauerstoffs wurde vor dem AsH_3 zuerst reines Wasserstoffgas durch die Platinflüssigkeit geleitet. Beim Einleiten des aus Arsenzink dargestellten Gases wurde die Platinflüssigkeit deutlich dunkler gefärbt, offenbar durch Abscheidung von Arsen. Da die mit H_2 und AsH_3 behandelte Platinflüssigkeit selbst schon 0·19 ccm Permanganat verbrauchte, so wurde zur Berechnung des H_2O_2-Titers T die Menge von dem direkt beobachteten Titer T' abgezogen. Die Menge des Arsens wurde nicht bestimmt, war aber sicher sehr klein. Jedenfalls sieht man aus Tabelle 30, dass die Platinkatalyse äusserst stark, wenn auch nicht völlig gelähmt ist. Vielleicht beruht hier die Lähmung nur auf einer Bedeckung der aktiven Platinoberfläche mit einer inaktiven Schicht.

Arsenige Säure.

Arsenige Säure ist zwar ein Gift für höhere Tiere, dagegen haben Buchner[3]) u. a. festgestellt, dass sie nur zu den sehr schwachen Enzymgiften gehört. Dementsprechend beweist unsere Tabelle 31 und Fig. 17, dass As_2O_3 im Gegensatz zu AsH_3 auch kein sehr starkes Platingift ist. Die Vergiftung nimmt noch während des Versuches zu und scheint keine Erholungserscheinung zu zeigen.

[1]) Dammer, Handbuch der anorg. Chemie **3,** 833.

[2]) Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen S. 471.

[3]) E. Buchner und Rapp, Ber. d. d. chem. Ges. **31,** 2675 (1898).

Tabelle 31.

$C_{Pt} = 0{\cdot}000011.$

$C_{As_2O_3} = 0.$

t	T	$\frac{1}{t} \log \frac{T_0}{T}$
0	14·0	—
7·72	9·8	0·0201
19·1	4·9	0·0239
25·4	3·0	0·0263

Fig. 17.

$C_{As_2O_3} = 0{\cdot}009.$

t	T'	T	$\frac{1}{t} \log \frac{T_0}{T}$	t	T'	T	$\frac{1}{t} \log \frac{T_0}{T}$
0	25·0	15·0	—	0	25·0	15·0	—
12·8	22·1	12·1	0·0073	11·5	22·2	12·2	0·0078
25·6	20·6	10·6	0·0059	23·1	20·8	10·8	0·0062
38·0	19·5	9·5	0·0052	36·4	19·7	9·7	0·0052
59·3	18·2	8·2	0·0044	58·7	18·25	8·25	0·0044

In Abwesenheit von H_2O_2 findet die Oxydation von As_2O_3 bei gewöhnlicher Temperatur durch saures Permanganat nur langsam statt[1]), ist aber in Gegenwart von H_2O_2 vollständig scharf. T' bedeutet in der Tabelle 31 die Gesamtmenge Permanganatlösung, welche von As_2O_3 und H_2O_2 zusammen verbraucht wurden. Da das vorhandene As_2O_3 genau 10 ccm Permanganatlösung (0·0015-molar) äquivalent war, so war der H_2O_2-Titer $T = T' - 10$.

Hydroxylamin.

Hydroxylamin ist als starkes Blut- und Protoplasmagift bekannt[2]). Nach Jacobson[3]) wirkt das Hydroxylaminchlorhydrat auch stark lähmend auf die H_2O_2-Katalyse durch Enzyme und nach Wroblewsky[4])

---

[1]) Vergl. Kühling, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 404 (1901). Haber und Bran, Diese Zeitschr. **35**, 82 (1900).

[2]) Löw, Pflüg. Archiv **35**, 516 (1885). — Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen, S. 112. 486.

[3]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **16**, 340 (1892).

[4]) Centralblatt f. Physiologie **13**, 284 (1899).

auch auf die Zymasewirkung. Wir untersuchten daher auch dieses Gift auf seine lähmenden Eigenschaften bei der Platinkatalyse des H_2O_2, die in der That sowohl beim Chlorid wie beim Nitrat in sehr erheblicher Weise vorhanden sind, wie Tabelle 32 und Fig. 18 für das Chlorid zeigen.

Tabelle 32.

$C_{Pt} = 0{\cdot}0000094$.

t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
$C_{ClNH_3OH} = 0$.			$C_{ClNH_3OH} = 0{\cdot}00002$.		
0	6·23	—	0	6·16	—
11·5	4·25	0·0144	7·87	4·79	0·0140
21·6	2·76	0·0164	14·8	3·80	0·0142
34·8	1·57	0·0172	25·5	2·63	0·0145
50·4	0·71	0·0188	48·4	1·14	0·0151
$C_{ClNH_3OH} = 0{\cdot}00004$.			$C_{ClNH_3OH} = 0{\cdot}00008$.		
0	6·15	—	0	6·20	—
10·8	4·85	0·0096	9·23	5·81	0·00303
21·1	3·81	0·0099	24·8	4·81	0·00444
32·7	2·93	0·0099	48·2	3·51	0·00492
43·2	2·30	0·0099	71·0	2·61	0·00529
55·9	1·80	0·0096	102·9	1·44	0·00615
$C_{ClNH_3OH} = 0{\cdot}0001$.			$C_{ClNH_3OH} = 0{\cdot}0004$.		
0	6·27	—	0	6·17	—
8·87	5·99	0·00225	7·70	6·13	0·0003
18·1	5·51	0·00310	16·9	6·03	0·0006
25·9	5·03	0·00361	24·6	5·96	0·0006
35·0	4·41	0·00438	34·3	5·89	0·0006
44·1	3·78	0·00495	43·6	5·69	0·0008
52·8	3·27	0·00532	54·6	5·57	0·0008
60·9	2·81	0·00572	182	3·82	0·00114
			247	2·64	0·00149
			300	1·87	0·00173
			350	1·19	0·00204

Hieraus ergiebt sich

Tabelle 33.

	C_{ClNH_3OH}	0	$2{\cdot}10^{-5}$	$4{\cdot}10^{-5}$	$8{\cdot}10^{-5}$	$10{\cdot}10^{-5}$	$40{\cdot}10^{-5}$
$t_{1/2}$	beob.	18·6	21·5	30·6	57·8	58·6	220
	ber.	—	23·6	31·0	49·0	59·2	266

$\log^{10} a = 5{\cdot}539$, $b = 1{\cdot}30$, $[c]_{ClNH_3OH} = 0{\cdot}000055$, $G_{ClNH_3OH} = 18000$.

Ein Zusatz von 0·000055 Mol $Cl.NH_3.OH$ zu 0·0000094 *Pt* drückt also dessen katalytische Aktivität auf die Hälfte herab. Auch hier ist deutliche Erholung von der Vergiftung vorhanden. Es sei übrigens auf die Existenz einer komplexen Hydroxylaminplatobase hingewiesen [1]).

[1]) Alexander, Lieb. Ann. **246**, 239. — Uhlenhuth, ebenda **311**, 120.

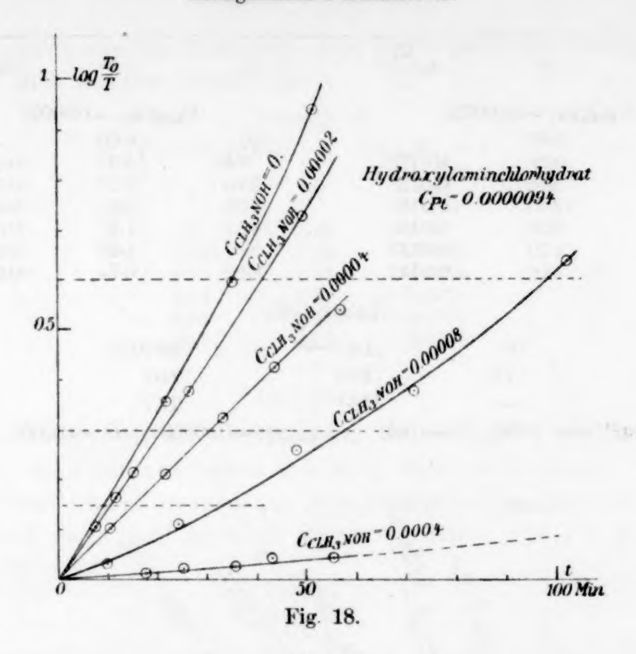


Fig. 18.

Anilin.

Anilin ist bekanntlich ein Blutgift[1]). Es hat sich bei unseren Versuchen auch als ein merkliches Platingift erwiesen, welches nach Tabelle 34 und 35 (Fig. 19) die Wirkung von 0·000015 *Pt* schon in einer Verdünnung von 30000 Litern pro Mol auf die Hälfte herabsetzt.

Die Zahl *G* ist wegen der grossen Extrapolierung unsicher, jedenfalls aber ist die Giftigkeit des Anilins für die Platinkatalyse nachge-

Tabelle 34.

$C_{Pt} = 0{\cdot}000015.$

$C_{C_6H_5NH_2} = 0$			$C_{C_6H_5NH_2} = 0{\cdot}00018$		
t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
0	5·74	—	0	5·98	—
2·55	4·62	0·0368	5·48	4·84	0·0168
6·95	2·88	0·0431	10·60	3·95	0·0170
12·68	1·46	0·0470	15·86	3·32	0·0161
17·35	0·77	0·0502	19·10	2·82	0·0171
			26·0	2·22	0·0166
			44·2	1·12	0·0165
			57·4	0·75	0·0157
			66·8	0·51	0·0160

[1]) Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen, S. 498.

t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
$C_{C_6H_5NH_2} = 0.00035$			$C_{C_6H_5NH_2} = 0.0007$		
0	5·89	—	0	6·00	—
4·28	5·20	0·0126	5·85	5·07	0·0125
14·7	3·69	0·0138	25·0	3·12	0·0113
21·8	2·91	0·0140	37·8	2·26	0·0112
29·9	2·24	0·0140	48·1	1·75	0·0111
41·8	1·57	0·0137	59·7	1·29	0·0112
53·7	1·00	0·0144	82·9	0·74	0·0110

Tabelle 35.

$C_{C_6H_5NH_2}$	0	$18 \cdot 10^{-5}$	$35 \cdot 10^{-5}$	$70 \cdot 10^{-5}$
$t^{1/2}$ beob.	7·0	18·2	21·4	26·5
$t^{1/2}$ ber.	—	18·1	21·7	26·3

$\log^{10} a = 1{\cdot}803$; $b = 0{\cdot}40$; $[c]_{C_6H_5NH_2} = 0{\cdot}00003$; $G = 30000$.

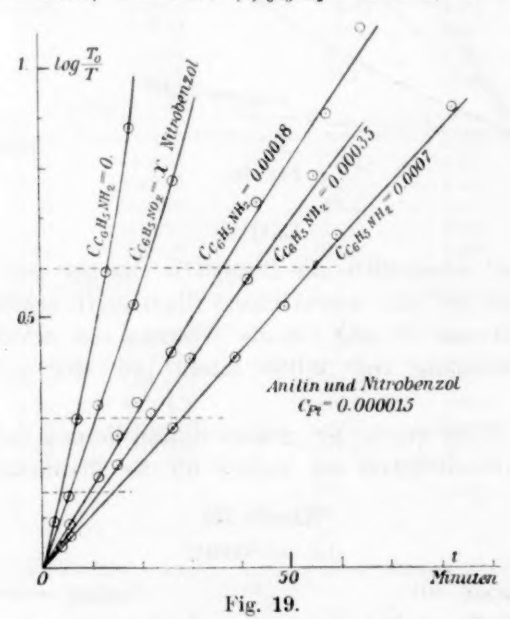


Fig. 19.

wiesen. Die Geradlinigkeit der Kurven in Fig. 19 zeigt, dass hier keine Erholung während des Versuches merklich ist.

Nitrobenzol.

Nitrobenzol ist ein ziemlich schwaches Blutgift[1]). Nach unserem Befunde in Tabelle 36 und Fig. 19 mit nahezu gesättigter, wässeriger Nitrobenzollösung unbekannten Gehaltes ist es anscheinend auch nur

[1]) Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen S. 490.

ein recht schwaches Platingift. Der Nullversuch der Tabelle 34 ist zugleich auch der der Tabelle 36.

Tabelle 36.

$C_{Pt} = 0.000015$. $C_{C_6H_5NO_2} = x$.

t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
0	5·75	—
5·92	4·10	0·0248
12·5	2·74	0·0258
20·4	1·73	0·0256
28·1	1·02	0·0267
50·7	0·23	0·0276

Amylnitrit.

Amylnitrit gilt als ziemlich starkes Blutgift [1]. Bei der Anwendung auf die Platinkatalyse des H_2O_2 stellte sich heraus, dass drei verschiedene frisch gereinigte Amylnitritpräparate nicht sehr stark, wenn auch noch recht merklich lähmend wirkten, wie das Beispiel in Tabelle 37 zeigt.

Tabelle 37.

$C_{Pt} = ?$

$C_{C_5H_{11}NO_2} = 0$			$C_{C_5H_{11}NO_2} = 0.00514$.					
t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
0	4·70	—	0	4·67	—	0	4·80	—
1·72	3·15	0·101	2·64	3·42	0·0510	1·87	3·86	0·0502
4·25	1·56	0·113	4·80	2·35	0·0621	5·25	2·18	0·0651
6·47	0·81	0·118	7·89	1·30	0·0703	6·97	1·57	0·0697
			10·70	0·85	0·0692	9·20	1·03	0·0726
						11·00	0·79	0·0713

Dagegen zeigte ein altes Amylnitritpräparat, welches durch langes Stehen bereits rötlich gefärbt war, sehr starke Platingiftigkeit. Es wurde daher die wässerige Lösung obiger gereinigter Präparate einige Tage dem diffusen Tageslichte ausgesetzt. Es genügte dann in solchen zersetzten Lösungen schon der neunte Teil der in Tabelle 37 angewandten Amylnitritmenge, um in Tabelle 38, Versuch B, denselben Grad der Vergiftung zu erzielen. Hierbei war das Gift, wie üblich, vor dem H_2O_2 zum Platin gebracht worden.

Wurde dagegen dieselbe Giftlösung erst nach dem H_2O_2 zum Platin gebracht (Versuch C), so war keine Giftwirkung merklich, und die Platinkatalyse verlief wie im Nullversuch A. Also ist auch hier wieder der Einfluss der Reihenfolge sichtbar. Dementsprechend findet auch deutlich eine Erholung des Platins während des Versuches statt.

[1] Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen S. 494.

Tabelle 38.

$C_{Pt} = ?$

A. $C_{C_5H_{11}NO_2} = 0$			B. $C_{C_5H_{11}NO_2} = 0{\cdot}00057$			C. $C_{C_5H_{11}NO_2} = 0{\cdot}00057$ Giftzusatz in umgekehrter Reihenfolge		
t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
0	4·67	—	0	5·05	—	0	4·55	—
1·53	3·20	0·107	3·60	3·42	0·0470	1·80	2·85	0·113
3·40	1·98	0·109	6·07	2·47	0·0511	3·67	1·72	0·115
5·18	1·06	0·125	8·37	1·73	0·0556	5·53	1·06	0·114
7·37	0·73	0·109	11·75	0·98	0·0607	7·40	0·57	0·112
			14·00	0·65	0·0635			

Es sind also wohl die Zersetzungsprodukte des Amylnitrits, welche lähmend wirken, und das kann auch im Blutlauf der Fall sein.

Salpetrige Säure.

Salpetrige Säure und ihre Salze werden ebenfalls zu den Blutgiften gerechnet[1]). Auch für die Platinkatalyse sind sie schwache, aber merkliche Gifte, wie die Tabellen 39 und 40 und die Figg. 20 und 21 beweisen.

Tabelle 39.

$C_{Pt} = 0{\cdot}000011.$

$C_{HNO_2} = 0$			$C_{HNO_2} = 0{\cdot}006$			
t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T'	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
0	19·3	—	0	17·9	21·1	—
7·57	12·7	0·0240	5·09	16·1	19·3	0·0075
15·4	7·6	0·0262	11·2	14·5	17·7	0·0068
23·7	4·0	0·0288	17·2	13·2	16·3	0·0065
31·2	2·1	0·0309	25·8	11·5	14·7	0·0061
			36·1	9·75	12·95	0·0059

Zu erwähnen ist hier, dass die sehr verdünnte HNO_2-Lösung mit schwefelsaurer $KMnO_4$-Lösung etwas unscharfe Umschläge gab, dass dieser Umschlag aber bei gleichzeitiger Gegenwart von H_2O_2 sehr scharf war. Ein Teil des H_2O_2 wurde hierbei in der schwefelsauren Lösung zur Oxydation der HNO_2 verbraucht, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde. Es musste also diese Menge, ausgedrückt in ccm Permanganat, zu dem direkt gefundenen T' hinzugezählt werden, um die wahre zur Zeit t vorhandene Menge T des H_2O_2 zu finden. In Abwesenheit einer starken Säure scheint die Reaktion zwischen salpetriger Säure und Wasserstoffsuperoxyd nur sehr langsam zu verlaufen.

[1]) Kobert, loc. cit. 494—495.

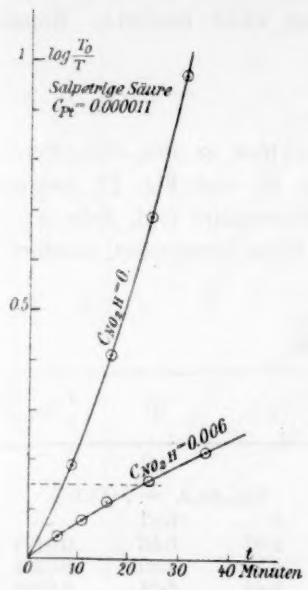


Fig. 20.

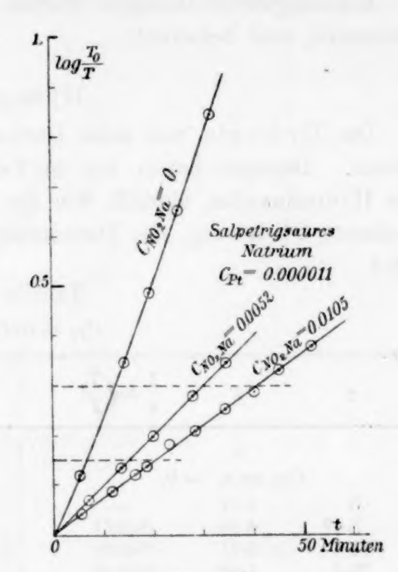


Fig. 21.

Tabelle 40.

$C_{Pt} = 0{\cdot}000011.$

C_{NaNO_2}	0	$52{\cdot}10^{-4}$	$105{\cdot}10^{-4}$
$t_{1/2}$	12·6	29·6	41·6

$\log^{10} a = 1{\cdot}886, \quad b = 0{\cdot}77,$

$[c]_{NO_2Na} = 0{\cdot}0036, \quad G = 280.$

$C_{NaNO_2} = 0.$

t	T'	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
0		19·7	— *
5·78		15·0	0·0204
14·86		8·8	0·0235
19·73		6·4	0·0248
25·20		4·4	0·0259
31·23		2·85	0·0269

$C_{NaNO_2} = 0{\cdot}0052.$

t	T'	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
0	16·7	19·5	— *
6·07	14·0	16·8	0·0107
13·0	11·55	14·35	0·0102
19·9	9·4	12·2	0·0103
27·5	7·45	10·25	0·0103
34·2	6·0	8·8	0·0101

t	T'	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
0	16·75	19·55	—
5·75	14·35	17·15	0·0099
12·0	11·9	14·7	0·0103
20·2	9·4	12·2	0·0102
27·4	7·6	10·4	0·0100
33·5	6·2	9·0	0·0101

$C_{NaNO_2} = 0{\cdot}0105.$

t	T'	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
0	14·2	19·8	—
5·05	12·0	17·6	0·0101
14·1	10·0	15·6	0·0074
18·8	8·8	14·4	0·0074
24·4	7·7	13·3	0·0071
29·6	6·5	12·1	0·0072
34·9	5·4	11·0	0·0073
40·9	4·4	10·0	0·0073

t	T'	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
0	14·05	19·65	— *
5·32	12·4	18·0	0·0072
11·95	10·5	16·1	0·0072
17·0	9·2	14·8	0·0072
18·8	8·7	14·3	0·0074
23·5	7·5	13·1	0·0075
28·3	6·65	12·25	0·0074
34·6	5·45	11·05	0·0072
40·3	4·45	10·05	0·0072
45·8	3·5	9·1	0·0073
51·8	2·65	8·25	0·0073

Erholungserscheinungen wurden hier nicht bemerkt. Komplexe Platonitrite sind bekannt[1]).

Hydrazin.

Das Hydrazin und seine Derivate werden zu den Blutgiften[2]) gerechnet. Dagegen haben wir in Tabelle 41 und Fig. 22 festgestellt, dass Hydrazinsulfat, ähnlich wie die Ameisensäure (vgl. Seite 35) oder verdünnte CO-Lösung, die Platinkatalyse nicht vermindert, sondern erhöht.

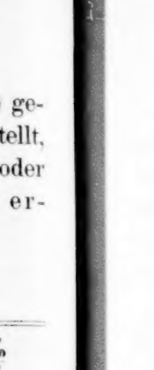
Tabelle 41.

$C_{Pt} = 0{\cdot}0000088$.

t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
	I. $C_{SO_4HN_2H_5} = 0$.			II. $C_{SO_4HN_2H_5} = 0{\cdot}000156$.	
0	5·97	—	0	5·97	—
5·47	4·85	0·0164	1·87	5·53	0·0177
14·4	3·41	0·0169	4·29	4·90	0·0201
25·4	1·99	0·0188	6·65	4·24	0·0224
34·1	1·24	0·0200	10·09	3·35	0·0249
43·0	0·77	0·0207	14·60	2·40	0·0272
			22·07	1·32	0·0297
			28·05	0·84	0·0304
	III. $C_{SO_4HN_2H_5} = 0{\cdot}00156$.			IV. $C_{N_2H_4} = 0{\cdot}0028$.	
0	5·37	—	0	5·96	—
1·40	4·27	0·071	2·15	5·37	0·0209
3·20	3·35	0·064	4·57	3·85	0·0414
5·05	2·57	0·063	7·00	3·00	0·0426
9·07	1·62	0·057	10·15	2·29	0·0409
12·25	1·24	0·057	12·35	1·85	0·0411
13·27	1·00	0·055	15·45	1·40	0·0407
15·60	0·77	0·054	18·18	1·07	0·0410
			22·02	0·78	0·0400

Im letzten Versuche IV wurde ein Gemisch von Hydrazinsulfat und Hydrazinhydrat benutzt, welches schwach alkalische Reaktion zeigte. Es muss auch erwähnt werden, dass das Hydrazin zwar die saure Permanganatlösung natürlich reduziert, dass aber diese Reaktion nur langsam verläuft, und der Umschlag bei grösseren Hydrazinkonzentrationen sehr unscharf ist. Deshalb konnten wir auch keine Korrektion hierfür an T anbringen, glauben aber nicht, dass dieser Fehler einen ernstlichen Einfluss auf das allgemeine Ergebnis ausübt.

[1]) Ladenburgs Handwörterbuch 9, 282.
[2]) Kobert, loc. cit. 112. 485.



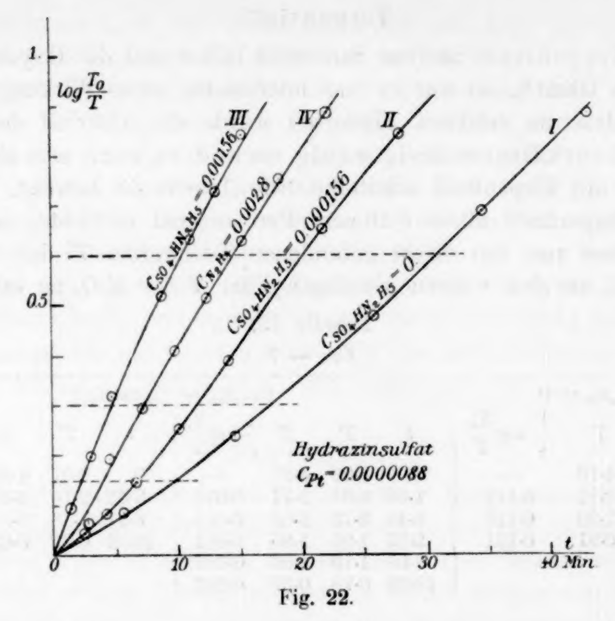


Fig. 22.

Pyrogallol.

Pyrogallol gilt als Blutgift[1]). Wir haben nur sehr schwache, aber merkliche Verminderung der Platinkatalyse durch Pyrogallolzusatz konstatiert[2]). Tabelle 42 und Fig. 23.

Tabelle 42.

$C_{Pt} = 0.000015.$

$C_{C_6H_6O_3} = 0.$			$C_{C_6H_6O_3} = 0.000203.$					
t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
0	5·74	— *	0	6·10	—	0	6·02	— *
8·15	2·57	0·0429	5·83	3·78	0·0358	5·20	4·00	0·0342
16·2	0·98	0·0474	12·56	2·20	0·0352	12·00	2·27	0·0353
			18·6	1·30	0·0361	18·1	1·34	0·0361

Übrigens wirkt kolloidales Platin auf Pyrogallol wie eine Oxydase, d. h. beschleunigt dessen Oxydation durch Luft oder Wasserstoffsuperoxyd, wie schon Schönbein auch für Platinmohr konstatiert hat[3]).

[1]) Kobert, loc. cit. S. 481; siehe aber später diese Abhandlung S. 66.

[2]) Leider ging das Protokoll über die höheren Pyrogallolkonzentrationen verloren.

[3]) Schönbein, Journ. f. prakt. Chemie (1) 89, 21. — Duclaux, Mikrobiologie 2, 542. — Green-Windisch, Enzyme 292. — Effront-Bücheler, Diastasen 307. — Oppenheimer, Fermente 285.

Terpentinöl.

Da Terpentinöl aktiven Sauerstoff bildet und die Oxydation des Phosphors lähmt[1]), so war es uns interessant, seine Wirkung auf die Platinkatalyse zu erfahren. Indessen wurde die Aktivität der Platinflüssigkeit verhältnismässig wenig verändert, wenn man sie zwecks Sättigung mit Terpentinöl schüttelte, wie Tabelle 43 beweist. Da das gelöste Terpentinöl allein 0·10 ccm Permanganat entfärbte, so wurde diese Grösse von den direkt gefundenen Titerwerten T' der Versuche abgezogen, um den wahren jeweiligen Titer T des H_2O_2 zu erhalten.

Tabelle 43.

$C_{Pt} = ?$

$C_{C_{10}H_{16}} = 0$			$C_{C_{10}H_{16}} =$ (gesättigt)							
t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T'	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T'	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
0	4·70	—	0	5·03	4·93	—	0	5·07	4·97	—
1·85	2·92	0·112	1·60	3·87	3·77	0·073	3·42	2·70	2·60	0·082
3·90	1·60	0·119	3·48	2·79	2·69	0·076	6·97	1·38	1·28	0·085
5·45	0·91	0·131	5·25	1·95	1·85	0·081	10·52	0·72	0·62	0·086
			8·50	1·10	1·00	0·082				
			10·25	0·79	0·69	0·083				

Kaliumchlorat.

Das Kaliumchlorat ist ein ausgesprochenes Blutgift. Seine Wirkung besteht in der Hauptsache bekanntlich darin, dass es das Oxyhämoglobin in Methämoglobin umwandelt[2]). Wir haben daher untersucht, ob dieses Salz auch eine Giftwirkung auf die Pt-Katalye des H_2O_2 zeigt. Es hat sich in Tabelle 44 herausgestellt, dass dieses Salz

Tabelle 44.

$C_{Pt} = ?$

$C_{KClO_3} = 0$			$C_{KClO_3} = 0·001$		
t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
0	5·60	—	0	5·63	—
4·65	3·57	0·0419	4·07	3·88	0·0398
9·93	1·98	0·0454	9·80	2·06	0·0447
14·68	1·09	0·0484	14·59	1·16	0·0470
20·71	0·48	0·0515	20·62	0·50	0·0511
$C_{KClO_3} = 0·002$			$C_{KClO_3} = 0·004$		
0	5·68	—	0	5·60	—
6·53	3·03	0·0418	6·08	3·18	0·0405
11·22	1·75	0·0455	10·78	1·94	0·0427
17·17	0·81	0·0492	16·38	0·97	0·0464
21·02	0·45	0·0524	20·75	0·54	0·0490

[1]) Vergl. Centnerszwer, Diese Zeitschr. **26**, 4 (1898).

[2]) Kobert, loc. cit. S. 476.

in Verdünnungen von 0·001 bis 0·004 Mol pro Liter diese Platinkatalyse überhaupt nicht merklich vermindert.

Gerade aber diese scheinbare Ausnahme hat, nach uns gütigst zur Verfügung gestellten Versuchen von Prof. Schaer und von Prof. Kobert, die aber nur als vorläufige zu bezeichnen sind, doch wieder ihr Analogon in der Blutkatalyse des H_2O_2: Auch die H_2O_2-Katalyse des Blutes wird nach diesen Versuchen (trotz der Methämoglobinbildung) durch Kaliumchlorat nur wenig oder gar nicht gelähmt. Der H_2O_2-Katalysator ist eben beim Blute nicht das Oxyhämoglobin, und deshalb ist auch die Umwandlung des letzteren in Methämoglobin nicht immer notwendig von einer Lähmung der H_2O_2-Katalyse begleitet. Vgl. Seite 16 und später Seite 67.

Natriumsulfit.

Natriumsulfit ist ein Gift für niedere Organismen. Wir haben deshalb auch seine Wirkung auf die Platinkatalyse untersucht. Es ist in der That ein recht merkliches, aber mässiges Platingift, indem es nach Tabelle 45 und Fig. 24 in Mengen von 0·0019 Mol pro Liter die Wirkung von 0·000011 *Pt* auf den neunten bis vierten Teil herabsetzt. Komplexe Platosulfite sind bekannt[1]).

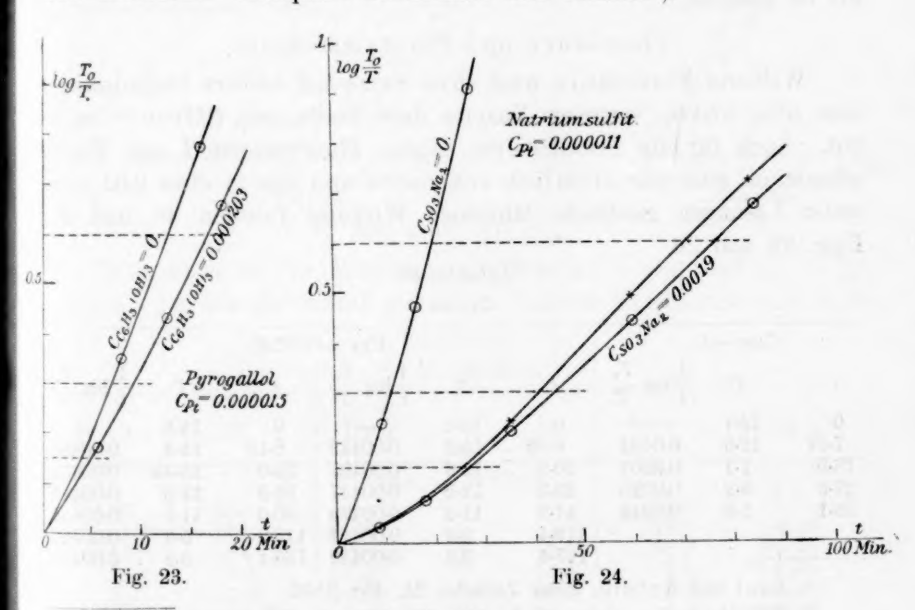


Fig. 23. Fig. 24.

[1]) Ladenburgs Handwörterbuch **9**, 286.

Tabelle 45.

$C_{Pt} = 0{\cdot}000011$.

t	T	$\frac{1}{t} \log \frac{T_0}{T}$
	$C_{Na_2SO_3} = 0$.	
0	20·1	—
9·02	11·5	0·0269
15·8	6·75	0·0300
26·3	2·5	0·0344

$C_{Na_2SO_3} = 0{\cdot}0019$.

t	T'	T	$\frac{1}{t} \log \frac{T_0}{T}$	t	T'	T	$\frac{1}{t} \log \frac{T_0}{T}$
0	19·4	20·4	— *	0	19·4	20·4	—
7·57	18·1	19·1	0·0030	6·34	18·25	19·25	0·0031
17·2	15·55	16·55	0·0053	16·8	15·4	16·4	0·0057
34·8	11·25	12·25	0·0064	34·2	10·9	11·9	0·0069
59·8	6·3	7·3	0·0075	59·2	6·1	7·1	0·0078
84·3	3·3	4·3	0·0080	84·4	3·15	4·15	0·0082

Die Korrektion des H_2O_2-Titers geschah ebenso wie bei $NaNO_2$. Da indessen nach Fig. 24 eine deutliche Erholung von der Na_2SO_3-Vergiftung, jedenfalls unter Oxydation zu Sulfat, auftritt, ist es nicht ganz richtig, eine solche Korrektion anzubringen. Daher wurde in Fig. 24 auch die Kurve *—*—* mit $\log \frac{T_0'}{T'}$ anstatt $\log \frac{T_0}{T}$ gezeichnet. Das Allgemeinergebnis ist dasselbe.

Flusssäure und Fluorammonium.

Während Flusssäure und ihre Salze auf niedere Organismen[1]) sehr giftig wirken, vertragen Enzyme diese Stoffe nach Effront[2]) recht gut. Auch für die Platinkatalyse zeigten Fluorwasserstoff und Fluorammonium eine nur ziemlich schwache und nur in etwa 0·01 normalen Lösungen merkliche lähmende Wirkung Tabellen 46 und 47. Figg. 25 und 26.

Tabelle 46.

$C_{Pt} = ?$

$C_{HF} = 0$.			$C_{HF} = 0{\cdot}0125$.					
t	T	$\frac{1}{t} \log \frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t} \log \frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t} \log \frac{T_0}{T}$
0	16·7	—*	0	16·8	—*	0	16·8	—
7·37	12·3	0·0181	8·92	15·3	0·00449	8·12	15·4	0·00455
18·5	7·1	0·0201	20·2	13·6	0·00451	19·0	13·75	0·00458
27·3	4·2	0·0220	29·3	12·5	0·00437	28·3	12·6	0·00442
39·1	1·9	0·0242	41·2	11·2	0·00428	40·0	11·3	0·00431
			118·4	5·3	0·00424	117·9	5·3	0·00426
			167·4	3·3	0·00422	166·4	3·2	0·00433

[1]) Paul und Krönig, Diese Zeitschr. **21**, 438 (1896).

[2]) Bull. de la Soc. Chim. (3) **5**, 148. 476. 731; **6**, 786 citiert nach Oppenheimer, Fermente S. 41. 276.

Tabelle 47.

$C_{Pt} = 0{\cdot}000011$.

$C_{NH_4F} = 0.$			$C_{NH_4F} = 0{\cdot}008.$					
t	T	$\frac{1}{t} \log \frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t} \log \frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t} \log \frac{T_0}{T}$
0	17·6	—*	0	18·05	—*	0	18·0	—
8·22	12·8	0·0168	6·50	15·1	0·0118	5·70	15·6	0·0109
13·65	10·0	0·0180	16·2	11·4	0·0123	15·2	11·8	0·0120
22·9	6·8	0·0180	21·1	9·9	0·0123	20·0	10·2	0·0123
29·0	4·6	0·0201	27·3	8·3	0·0124	28·9	7·8	0·0126
36·5	3·1	0·0207	34·4	6·7	0·0125	33·1	6·8	0·0127

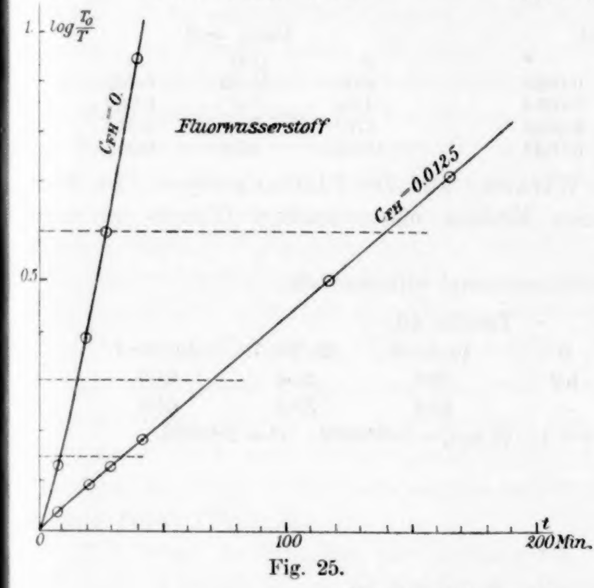


Fig. 25.

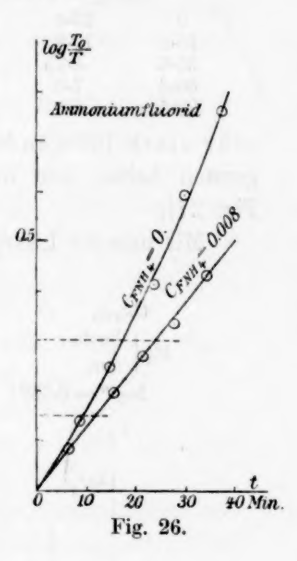


Fig. 26.

Merkurichlorid.

Wie schon in der Mitteilung mit Müller v. Berneck (l. c.) gezeigt wurde, hat Sublimat schon in hohen Verdünnungen eine

Tabelle 48.

$C_{Pt} = 0{\cdot}0000103$.

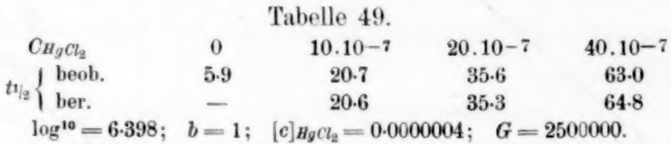
t	T	$\frac{1}{t} \log \frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t} \log \frac{T_0}{T}$
$C_{HgCl_2} = 0{\cdot}000001.$					
0	13·8	—*	0	13·8	—
5·62	11·5	0·0141	4·13	12·0	0·0148
11·0	9·6	0·0144	9·75	10·0	0·0144
16·7	7·9	0·0145	15·5	8·3	0·0143
22·3	6·55	0·0146	21·9	6·8	0·0140
27·8	5·4	0·0147	26·9	6·0	0·0135
33·9	4·5	0·0144	31·9	5·25	0·0132

t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
		$C_{HgCl_2} = 0{\cdot}000002.$			
0	13·75	— *	0	13·8	—
4·69	12·4	0·0096	5·51	12·4	0·0085
10·8	11·0	0·0090	12·0	10·85	0·0088
18·6	9·45	0·0088	19·7	9·5	0·0082
27·1	8·05	0·0086	28·1	8·2	0·0080
35·8	6·85	0·0085	36·6	7·05	0·0080
50·7	5·4	0·0080	52·5	5·5	0·0076
61·8	4·6	0·0077	62·1	4·65	0·0076
	$C_{HgCl_2} = 0{\cdot}000004.$			$C_{HgCl_2} = 0.$	
0	13·8	— *	0	13·0	— *
15·8	10·8	0·0068	2·03	10·35	0·049
35·6	8·75	0·0056	4·93	7·4	0·050
60·8	7·0	0·0049	7·70	5·1	0·053
90·4	5·8	0·0042	12·20	2·55	0·058

sehr stark lähmende Wirkung auf die Platinkatalyse. Im folgenden haben wir diesen Einfluss näher studiert (Tabelle 48 und Fig. 27):

Mit unserer Interpolationsformel erhalten wir:

Tabelle 49.



C_{HgCl_2}		0	10.10−7	20.10−7	40.10−7
$t_{1/2}$	beob.	5·9	20·7	35·6	63·0
	ber.	—	20·6	35·3	64·8

$\log^{10} = 6{\cdot}398;\quad b = 1;\quad [c]_{HgCl_2} = 0{\cdot}0000004;\quad G = 2500000.$

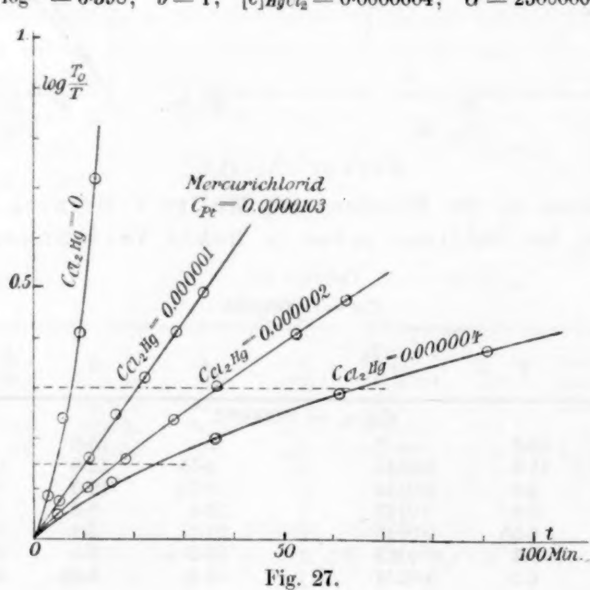


Fig. 27.

Das Sublimat vermindert also noch in einer Verdünnung von $2^1/_2$ Million Litern pro Mol die Wirkung von 0·0000103 ***Pt*** auf die Hälfte, gehört also zu den stärksten Platingiften. Seine Eigenschaft als heftiges Protoplasmagift ist allbekannt.

Die Kurve für den Nullversuch zeigt wie gewöhnlich eine geringe Konvexität zur *t*-Axe, dagegen sind die Kurven mit den höheren Sublimatkonzentrationen deutlich nach unten hin konkav gekrümmt. Die Vergiftung durch das Sublimat nimmt also während des Versuches zu und tritt wahrscheinlich überhaupt erst beim Zusatz des H_2O_2 ein. Hierfür spricht zunächst der Umstand, dass, wie wir durch besondere Versuche konstatiert haben, die Inkubationsdauer des Sublimats keinen merklichen Einfluss auf die Stärke der Lähmung ausübt, dann aber auch folgende chemische Erscheinung:

Bei sehr grossen Verdünnungen wirken H_2O_2 und $HgCl_2$ im Dunkeln kaum auf einander ein, und auch im direkten Sonnenlicht geht die Reaktion so sehr langsam, dass sie während einiger Tage fast unmerklich bleibt. Sobald man aber ein paar Tropfen konzentrierter kolloidaler Platinflüssigkeit hinzusetzt, bildet sich sofort ein Niederschlag von Kalomel nach der Reaktion:

$$2\,HgCl_2 + H_2O_2 = O_2 + 2\,HCl + Hg_2Cl_2\,.$$

Die reduzierende Wirkung des H_2O_2 wird hier also durch das Platin katalysiert unter Bildung eines Niederschlages von Kalomel oder Quecksilber, der vielleicht auch, indem er die Oberfläche des aktiven Platins bedeckt, die Ursache der Lähmungserscheinungen bei der H_2O_2-Zersetzung durch Platin ist.

Wir haben die Giftigkeit des Sublimats für die Platinkatalyse nunmehr auch in Tabelle 50 und 51 in schwach salzsaurer Lösung untersucht.

Tabelle 50.

$c_{Pt} = 0{\cdot}0000103$

$c_{HCl} = 0{\cdot}0001$

$c_{HgCl_2} = 0$			$c_{HgCl_2} = 0{\cdot}0000005$		
t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
0	12·9	—	0	13·3	—
2·10	10·9	0·0352	2·60	12·65	0·0085
4·67	8·85	0·0352	8·10	11·0	0·0103
6·97	7·4	0·0348	14·2	9·3	0·0110
9·90	5·9	0·0343	20·5	7·75	0·0115
12·8	4·6	0·0350	28·3	6·13	0·0119
16·2	3·5	0·0350	37·0	4·62	0·0124
18·3	3·0	0·0347	46·6	3·57	0·0123
			54·1	2·80	0·0125

$C_{HgCl_2} = 0.000001$			$C_{HgCl_2} = 0.000002$		
t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
0	13·33	—	0	13·3	—
5·35	12·6	0·0047	33·3	10·65	0·00292
11·35	11·72	0·0049	71·1	8·55	0·00270
24·6	10·05	0·0050	96·9	7·3	0·00270
37·9	8·41	0·0053	124·2	6·35	0·00259
50·0	7·2	0·0054	148·1	5·54	0·00256
124·6	2·79	0·0055			

Nach der Interpolationsformel (2) erhält man aus Tabelle 50:

Tabelle 51.

C_{HgCl_2}	0	$5 \cdot 10^{-7}$	$10 \cdot 10^{-7}$	$20 \cdot 10^{-7}$
$t_{1/2}$ beob.	8·77	25·5	56·0	115·1
$t_{1/2}$ ber.	—	26·5	52·5	115·9

$\log^{10} a = 8·497$; $b = 1·30$; $[c]_{HgCl_2} = 0·00000029$; $G = 3450000$.

In 0·0001-norm. HCl wird also die Wirkung von 0·0000103 Pt durch $HgCl_2$ schon in einer Verdünnung von nahezu $3^1/_2$ Millionen Litern auf die Hälfte herabgesetzt. In salzsaurer Lösung scheint also das Sublimat ein etwas stärkeres Platingift zu sein als in neutraler.

Merkuricyanid.

Für den Fall, dass die Giftigkeit der Quecksilbersalze, ähnlich wie ihre von Dreser[1]) und Paul und Krönig[2]) so erfolgreich untersuchte Giftigkeit gegen Organismen, von ihrem Gehalte an Hg-Ionen abhängt, musste Quecksilbercyanid trotz seiner Beziehung zu der sehr giftigen Blausäure ein erheblich schwächeres Platingift sein als Sublimat, da es viel weniger als dieses dissociiert[3]) ist. Aus unseren Versuchen in Tabelle 52 und Fig. 28 ergiebt sich, dass in der That das Quecksilber im Chlorid etwa dreimal so stark lähmend wirkt als die doppelte Quecksilbermenge im Cyanid. Also auch auf die Lähmung der Platinkatalyse scheint hier der Dissociationsgrad von erheblichem Einflusse zu sein.

Wie man aus Fig. 28 ersieht, ist aber Quecksilbercyanid immerhin noch ein recht starkes Platingift.

[1]) Arch. f. Pathol. und Pharm. **32**, 456 (1893); diese Zeitschr. **13**, 377 (1894).
[2]) Diese Zeitschr. **21**, 414 (1896).
[3]) Ley, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1358 (1899).

Tabelle 52.

$C_{Pt} = 0.000011$.

t	T	$\frac{1}{t} \log \frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t} \log \frac{T_0}{T}$
	$C_{Hg(CN)_2} = 0.$				
0	17·6	— *			
8·22	12·8	0·0168	$C_{Hg(CN)_2}$		$t_{1/\sqrt{2}}$
13·65	10·0	0·0180	0		8·8
22·9	6·8	0·0180	0·0048		206
29·0	4·6	0·0201			
36·5	3·1	0·0207			
		$C_{Hg(CN)_2} = 0.0048.$			
0	17·7	— *	0	17·7	—
8·2	17·35	0·0011	9·6	17·2	0·0013
27·2	16·6	0·0010	28·6	16·4	0·0012
50·6	15·85	0·00095	51·6	15·7	0·0010
82·9	15·1	0·00083	83·8	15·0	0·00086
123·5	14·15	0·00078	124·9	14·2	0·00077
171·8	13·4	0·00070	173·3	13·5	0·00068
272·7	12·1	0·00061	274	12·1	0·00060
337	11·3	0·00058	339	11·5	0·00055
		$C_{HgCl_2} = 0.0025.$			
0	17·7	— *	0	17·7	—
14·6	17·4	0·0005	15	17·4	0·0005
36·5	17·0	0·0005	37	17·0	0·0005
121	16·1	0·00034	121	16·35	0·00028
199	15·4	0·00030	199	15·65	0·00027

Fig. 28.

Salzsäure, Chlorammonium, Salpetersäure.

Schon in der ersten Mitteilung mit Müller von Berneck war angegeben worden, dass Salzsäure und Chlorkalium im Gegensatz zu Salpetersäure einen ziemlich erheblichen verzögernden Einfluss auf die Platinkatalyse ausüben. Die Tabellen 53, 54, 55 und 56 (Fig. 29 und 30) bestätigen diese Angaben auch für grössere Verdünnungen.

Tabelle 53.

$C_{Pt} = 0.0000103.$

t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
	$C_{HCl} = 0.$				
0	24·8	—*			
2·32	20·25	0·038			
4·52	16·4	0·040			
7·62	11·82	0·042			
9·67	9·38	0·044			
12·2	7·3	0·044			
14·7	5·4	0·045			
17·2	3·55	0·049			
19·0	2·8	0·050			
22·0	1·91	0·051			
		$C_{ClH} = 0.0001.$			
0	13·15	—*	0	12·9	—
2·20	11·2	0·0319	2·10	10·9	0·0352
4·57	9·25	0·0335	4·67	8·85	0·0352
7·22	7·55	0·0333	6·97	7·4	0·0348
10·82	5·5	0·0352	9·90	5·9	0·0343
14·1	4·3	0·0345	12·8	4·6	0·0350
17·0	3·3	0·0353	16·2	3·5	0·0350
			18·3	3·0	0·0347
		$C_{HCl} = 0.0002.$			
0	12·56	—	0	12·42	—*
2·59	10·95	0·0224	2·90	10·5	0·0252
6·02	9·0	0·0240	5·56	8·95	0·0255
8·85	7·7	0·0239	9·45	7·05	0·0261
13·04	5·95	0·0249	13·40	5·4	0·0270
15·9	5·0	0·0252	20·71	3·4	0·0272
19·5	3·98	0·0256	23·06	2·86	0·0277
22·1	3·4	0·0257			
25·5	2·76	0·0258			
41·6	1·1	0·0255			
		$C_{HCl} = 0.0003.$			
0	25·5	—	0	25·55	—*
5·72	19·04	0·0222	5·25	19·8	0·0209
11·54	13·8	0·0232	11·60	14·27	0·0218
18·30	9·85	0·0228	16·40	10·9	0·0225
21·9	7·6	0·0240	20·8	8·9	0·0220
26·9	6·0	0·0234	25·7	6·45	0·0232
31·8	4·3	0·0243	29·9	5·1	0·0234

Tabelle 54.

C_{HCl}		0	$10 \cdot 10^{-5}$	$20 \cdot 10^{-5}$	$30 \cdot 10^{-5}$
$t_{1/2}$	beob.	7·2	9·0	11·2	13·8
	ber.	—	9·0	11·2	13·7

$\log^{10} a = 4{\cdot}086$, $b = 1{\cdot}17$, $[c]_{HCl} = 0{\cdot}00033$, $G_{HCl} = 3100$.

Dass nicht das $H^{\cdot}$-Ion in der Salzsäure das starke Platingift ist, beweist die eher sogar etwas beschleunigende Wirkung der verdünnten Salpetersäure in Tabelle 55.

Tabelle 55.

$C_{Pt} = 0{\cdot}0000103$.

t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
$C_{HNO_3} = 0$			$C_{HNO_3} = 0{\cdot}00025$		
0	26·26	—	0	26·40	—
3·82	18·58	0·0393	7·33	18·68	0·0390
9·29	11·26	0·0395	12·80	7·65	0·0421
15·37	5·68	0·0426	18·42	4·14	0·0437
19·80	3·45	0·0445	23·27	2·35	0·0452
$C_{HNO_3} = 0{\cdot}0005$			$C_{HNO_3} = 0{\cdot}001$		
0	26·44	—	0	26·73	—
6·10	14·97	0·0405	8·56	10·90	0·0455
15·48	5·32	0·0450	14·28	5·56	0·0478
19·98	3·25	0·0457	19·56	3·07	0·0481
25·53	1·79	0·0458	26·33	1·41	0·0485

Es ist also das Cl-Ion der Salzsäure, welches giftig wirkt. Da dieses auch im Chlorammonium enthalten ist, so zeigt sich dieses physiologisch wohl ziemlich harmlose Salz in Tabelle 56 als ein merkliches Platingift.

Tabelle 56.

$C_{Pt} = 0{\cdot}000011$.

$C_{NH_4Cl} = 0$			$C_{NH_4Cl} = 0{\cdot}008$					
t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$
0	16·9	— *	0	17·1	—	0	17·2	— *
6·85	12·6	0·0187	6·98	15·5	0·0061	6·35	15·6	0·0066
13·5	8·9	0·0207	13·7	13·8	0·0068	13·8	13·7	0·0071
20·8	5·7	0·0227	24·0	11·6	0·0070	23·4	11·8	0·0070
31·5	2·7	0·0253	36·3	9·4	0·0072	35·9	9·6	0·0070
			49·6	7·5	0·0072	49·0	7·6	0·0071

Es dürfte sehr wahrscheinlich sein, dass die lähmende Wirkung der Salzsäure und ihrer Salze auf einem chemischen Angriff des Platins unter Bildung von H_2PtCl_6 beruht. Da bekanntlich H_2O_2 aus HCl Chlor frei macht, und dieses das Platin auflöst, so ist das Platingift hier eigentlich das freie Chlor, das bekanntlich ja auch ein heftiges Organismengift ist[1]).

[1]) Vergl. Paul und Krönig, loc. cit.

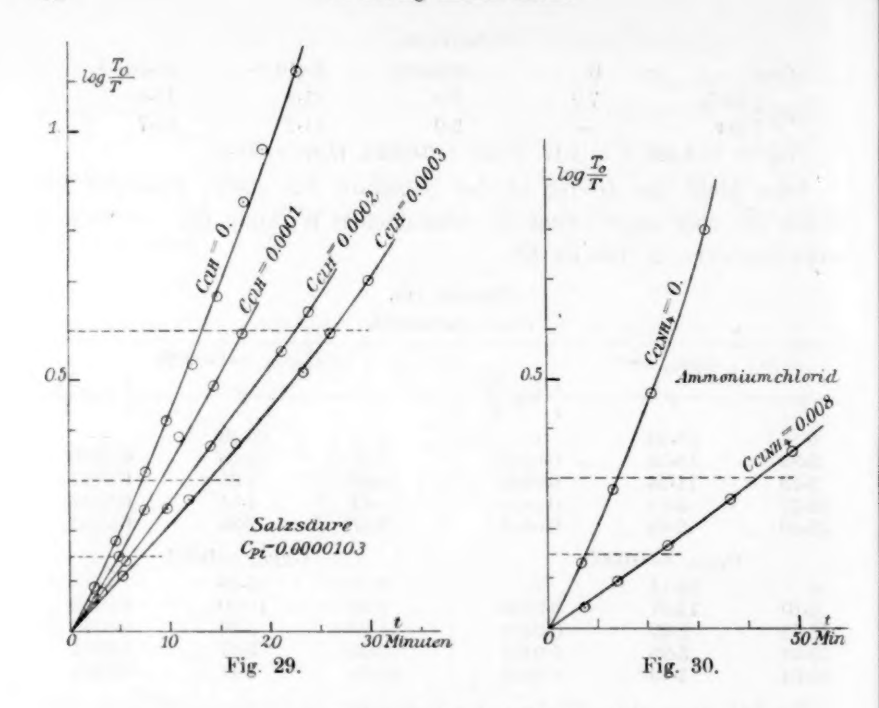


Fig. 29. Fig. 30.

Natriumthiosulfat.

In der ersten Mitteilung mit Müller von Berneck wurde bereits gezeigt, dass Stoffe, welche, wie Schwefelwasserstoff, leicht Schwefel abspalten, sehr starke Platingifte sind. Dementsprechend haben wir in Tabelle 57 und Fig. 31 gefunden, dass auch das Natriumthiosulfat ein sehr starkes Platingift ist. Wie man sieht, ist bereits durch eine 0·0016-molare $Na_2S_2O_3$-Lösung die katalytische Wirkung des Platins praktisch völlig aufgehoben. In verdünnterer Lösung nimmt die Giftwirkung noch sichtbar (Fig. 31) während des Versuches zu. Die Titerkorrektion geschah unter der Annahme, dass das Thiosulfat von saurem Permanganat völlig zu Sulfat oxydiert wird also pro Mol 4 Atome Sauerstoff verbraucht.

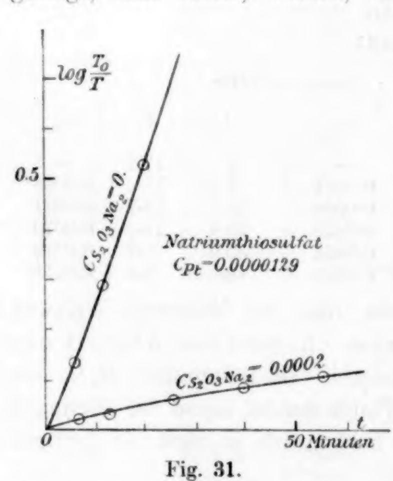


Fig. 31.

Tabelle 57.

$c_{Pt} = 0{\cdot}0000129.$

$c_{Na_2S_2O_3} = 0$			$c_{Na_2S_2O_3} = 0{\cdot}0002$				$c_{Na_2S_2O_3} = 0{\cdot}0016$		
t	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T'	T	$\frac{1}{t}\log\frac{T_0}{T}$	t	T'	T
0	27·1	—	0	27·3	27·7	—	0	24·4	27·9
5·5	19·9	0·0244	5·2	26·4	26·8	0·0027	6·2	24·3	27·8
11·4	13·9	0·0554	12·0	25·5	25·9	0·0024	14·2	24·4	27·9
18·9	8·1	0·0278	24·4	24·0	24·4	0·0023	29·1	24·3	27·8
40·5	1·5	0·0303	40·1	22·5	22·9	0·0021			
			54·7	21·2	21·6	0·0016			

Eine erhebliche physiologische Giftwirkung des Thiosulfats ist uns nicht bekannt, wohl aber komplexe Thiosulfate des Platins [1]).

Schluss.

Zum Schlusse seien die untersuchten Stoffe nach ihrer Giftigkeit in Gruppen geordnet und ihre *G*-Zahl in Litern pro Mol Gift für rund $100 \cdot 10^{-7}$ g-Atom Platin angegeben, soweit sie bestimmt ist. Letztere ist natürlich nur eine Angabe der Grössenordnung.

I. Sehr starke Platingifte:

Blausäure (G = 21000000, mit Erholung), Jodcyan (*G* = 12800000), Jod (*G* = 7000000), Quecksilberchlorid (*G* = 2500000), Schwefelwasserstoff [2]), Natriumthiosulfat, Kohlenoxyd (mit Erholung), Phosphor (mit Erholung), Phosphorwasserstoff (mit Erholung), Arsenwasserstoff, Quecksilbercyanid, Schwefelkohlenstoff [2]).

II. Mittelstarke Platingifte:

Anilin (*G* = 30000) Hydroxylamin (*G* = 18000 mit Erholung), Brom (*G* = 23000), Salzsäure (*G* = 3100), Oxalsäure (*G* = 1260), Amylnitrit, arsenige Säure, Natriumsulfit (mit Erholung), Chlorammonium.

III. Schwache Platingifte:

Phosphorige Säure (*G* = 900), Natriumnitrit (*G* = 280), salpetrige Säure, Pyrogallol, Nitrobenzol, Flusssäure und Fluorammonium.

IV. Beschleuniger:

Ameisensäure, Hydrazin, Salpetersäure verdünnt.

V. Nahezu indifferente Stoffe.

Kaliumchlorat verdünnt, Äthylalkohol, Amylalkohol [2]), Äther [2]), Glycerin [2]), Terpentinöl, Chloroform.

[1]) Ladenburgs Handwörterbuch **9**, 287.

[2]) Vergl. Bredig und Müller v. Berneck, Diese Zeitschr. **31**, 258 (1899).

Überschauen wir die Gründe, aus welchen die beobachteten Lähmungen der Platinwirkung zustandekommen können, so ergeben sich vier Gruppen:

1. Unter der zuerst von Haber[1]) und Grinberg und später von H. Euler[2]) vertretenen, schon auf Seite 5 besprochenen Annahme, dass zur Platinkatalyse des H_2O_2 das Vorhandensein von im Platin gelösten oder adsorbierten oder chemisch gebundenen Sauerstoff nötig ist, könnte man die Giftwirkung von Reduktionsmitteln, wie Schwefelwasserstoff, Kohlenoxyd, Hydroxylamin, Phosphor, Blausäure u. s. w. dadurch erklären, dass diese den Platinsauerstoff zerstören[3]), und dass daher das H_2O_2 nicht mehr mit letzterem reagieren kann nach der Gleichung:

$$Pt_nO_y + yH_2O_2 = Pt_n + yH_2O + yO_2.$$

2. Die Platinoberfläche wird chemisch oder mechanisch verunreinigt, d. h. durch eine anders geartete unwirksame Schicht bedeckt. Dies könnte z. B. durch Abscheidung von Schwefel aus dem Schwefelwasserstoff oder von Kalomel oder Quecksilber aus dem Sublimat oder von PtJ_4 durch Jodzusatz geschehen. Es sei erwähnt, dass solche dünne Schichten vielleicht am besten durch optische Reflexionsmethoden erkannt werden könnten[4]).

3. Das Platin wird chemisch angegriffen und aufgelöst. Dieser Fall kann bei der Wirkung der Blausäure und Salzsäure vorliegen. Hiergegen müssen wir aber den Einwand erheben, dass die noch sehr merkliche Giftmenge im Verhältnis zur Platinmenge oft so klein sein kann, dass sie stöchiometrisch nicht zur Auflösung des Platins genügt.

4. Der Oberflächenzustand des Platins und damit sein Adsorptionsvermögen und seine katalytische Wirkung wird dadurch geändert, dass seine Potentialdifferenz gegen die Lösung und damit seine Oberflächenspannung sich erheblich verschiebt, und zwar infolge der Bildung komplexer Verbindungen wie H_2PtCy_4 u. s. w. oder infolge der Verdrängung der katalysierten Stoffe aus der Oberfläche, wie z. B. des Sauerstoffs durch Kohlen-

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **18**, 40 (1898).

[2]) Öfversigt af K. Vetenskaps Akad. Förhandl. **1900**, 267.

[3]) Diese Theorie aber erklärt wohl kaum die beschleunigende Wirkung anderer Reduktionsmittel z. B. von Hydroxylamin oder Ameisensäure.

[4]) Vgl. Wernicke, Pogg. Ann. **159**, 198 (1876). — O. Wiener, Wied. Ann. **31**, 643 (1887). — Wallbott, Inaug.-Dissert. Leipzig 1899. Die Phasenänderung des Lichtes bei der Reflexion an Quecksilber.

oxyd. Solche Fälle könnten bei der Vergiftung durch *HCN*, H_2S, Hydroxylamin, *CO*, Amylnitrit, Thiosulfat u. s. w. vorliegen. Diese letztere Hypothese soll bei der Katalyse durch Quecksilberoberflächen, deren Spannung man chemisch oder (nach einem Vorschlag Ostwalds) elektrisch variiert, geprüft werden.

Bei der Vergiftung der Blut- und der Fermentkatalyse können durchaus analoge Verhältnisse auftreten, wie in den obigen vier Gruppen.

Es wird natürlich nötig, die chemische Wirkung der verschiedenen Gifte auf das Platin in Gegenwart von H_2O_2 noch ausführlicher und gründlicher zu untersuchen.

Zusammenfassender Vergleich zwischen der Lähmung der Katalyse bei Blut und beim kolloidalen Platin:

Es liegen bisher ausser den auch nicht immer ganz einwandfreien Messungen von Jacobson (l. c.) so gut wie gar keine quantitativen Versuche über die Katalyse des H_2O_2 durch Enzyme und durch Blut und über deren Lähmung vor. Zum Zwecke des Vergleiches mit unseren Befunden beim Platinsol hat uns nun Herr Prof. E. Schaer (Strassburg) eine Reihe vorläufiger qualitativer Vorproben über die Blutkatalyse des H_2O_2 und deren Lähmung durch die von uns untersuchten Gifte gütigst zur Verfügung gestellt, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten.

Obwohl seine Versuche ausdrücklich als vorläufige charakterisiert sind, so gestatten sie doch bereits einen Vergleich:

Ein Blick auf die umstehende Übersicht lehrt uns, dass der Parallelismus zwischen der „Vergiftung" des Blutes und der des kolloidalen Platins bei etwa zwei Dritteln der untersuchten Fälle ein befriedigender ist. Dagegen ist derselbe bei den letzten fünf Fällen nicht vorhanden. Es muss aber erwähnt werden, dass beim Anilin wahrscheinlich die alkalische Reaktion des ziemlich grossen Anilinzusatzes (3 % Emulsion) in dem Versuche von Schaer die heftigere Zersetzung des H_2O_2 bewirkt hat, und dass bei Schaer im allgemeinen recht grosse Giftmengen verwendet wurden. Überhaupt sollte bei derartigen Untersuchungen das Verhältnis zwischen der Menge des Katalysators und der Menge des Giftes stets beachtet werden, da natürlich bei grösseren Katalysatormengen auch grössere Giftmengen nötig sind, um den Katalysator zu paralysieren. Auch der Einfluss der „Inkubationszeit", d. h. der Zeit der Berührung zwischen Katalysator und Gift vor Zusatz des H_2O_2, ist oft sehr wesentlich für den Eintritt und die Grösse der Lähmung.

Lähmung der H_2O_2-Katalyse

bei Zusatz von	bei Blut (Schaer)	bei Platin (Bredig, v. Berneck, Ikeda)
1. Schwefelwasserstoff	gar keine Katalyse	äusserst starke Lähmung
2. Jod	sehr starke Abschwächung der Katalyse	äusserst starke Lähmung
3. Quecksilberchlorid	fast gänzliche Aufhebung der Katalyse	äusserst starke Lähmung
4. Quecksilbercyanid	sehr erhebliche Abschwächung der katalytischen Wirkung	sehr starke Lähmung
5. Blausäure	äusserst starke Lähmung (Schönbein)	äusserst starke Lähmung
6. Hydroxylamin	katalytisches Vermögen ganz aufgehoben	starke Lähmung
7. Amylnitrit	äusserst starke Abschwächung der katalytischen Wirkung	starke Lähmung
8. Nitrobenzol	geringe, aber erkennbare Abschwächung d. katal. Wirkung	sehr schwache Lähmung
9. Pyrogallol	keine Schwächung der katalytischen Wirkung	schwache Lähmung
10. Arsenige Säure	unerhebliche Abnahme der katalytischen Wirkung	schwache Lähmung
11. Kaliumchlorat	deutliche, wenn auch schwache Abnahme der katal. Wirkung	keine Lähmung
12. Salpetrige Säure	Katalyse ganz sistiert	Schwache, aber noch merkliche Verzögerung
13. Anilin	Katalyse sehr verstärkt	erhebliche Lähmung
14. Phosphor	keine ersichtl. Abschwächung der Katalyse	sehr starke Lähmung
15. Schwefelkohlenstoff	keine ersichtl. Abschwächung der Katalyse	starke Lähmung
16. Natriumthiosulfat	Katalyse sehr verstärkt	starke Lähmung

Ferner ist nicht ratsam, die Stärke der H_2O_2-Katalyse, wie es bei Ferment- und Blutstudien bisher üblich war, nur qualitativ aus der Art des Aufschäumens oder nur aus dem freiwillig entwickelten Gasvolumen (Jacobson l. c.) zu beurteilen.

Wie nämlich des öfteren (auch schon mit Müller v. Berneck) beobachtet wurde, kann der Sauerstoff sehr leicht in übersättigter Lösung bleiben[1]), so dass man das Aufschäumen erst dann deutlich wahrnimmt, nachdem bereits die Reaktion längst vorüber ist. Um sich vor Täuschungen zu schützen, empfiehlt es sich also, entweder den übriggebliebenen H_2O_2-Gehalt der Lösung zur jeweiligen Zeit t direkt analytisch zu bestimmen, wie wir es in unseren Untersuchungen durch Titrieren gethan haben, oder bei der Gasvolummessung des entwickelten Sauerstoffgases der Gasübersättigung durch geeignete Mittel vorzubeugen.

[1]) Vergl. v. Bayer und Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, **2488** (**1900**).

Es sei nochmals (vergl. S. 16 u. 53) hervorgehoben, dass nach den Befunden von Al. Schmidt, R. Kobert[1]) u. a. das gereinigte Oxyhämoglobin überhaupt keine katalytische Wirkung auf H_2O_2 ausübt, sondern eine andere, daraus durch Umkrystallisieren entfernbare und hauptsächlich im Stroma enthaltene Substanz. Wir brauchen uns also nicht zu wundern, dass Stoffe, wie das Kaliumchlorat, zwar das Oxyhämoglobin in Methämoglobin umwandeln, jedoch die H_2O_2-Katalyse des Blutes entweder nur schwach oder unter gewissen Umständen (nach Kobert) gar nicht aufheben. Die H_2O_2-Katalyse hängt eben gar nicht von dem Oxyhämoglobin, sondern von dem im Blute daneben vorhandenen Stromakatalysator ab, der offenbar von $KClO_3$ wenig oder gar nicht, stark aber von Blausäure, Jod, Schwefelwasserstoff, Hydroxylamin u. s. w. gelähmt wird.

Das Oxyhämoglobin spielt also bei den Oxydationen im Blutlauf nicht die Rolle des Sauerstoffkatalysators, sondern nur die des Sauerstoffspeichers, wie etwa das Wasserstoffsuperoxyd bei der Oxydation des Indigos. Die eigentlichen Sauerstoffüberträger sind nach dem heutigen Stande der Forschung[2]) die neben dem Oxyhämoglobin vorhandenen Oxydationsfermente, welche im Stroma und in den Geweben enthalten sind[3]), und welche dieselbe Rolle spielen, wie das katalysierende Platin bei der Oxydation des Indigos[4]).

Da der H_2O_2-Katalysator des Blutes hauptsächlich im Gerüst der Blutkörperchen enthalten ist (Kobert, Naturforscherversammlung Aachen 1900), so wird die Analogie der Blutkatalyse des H_2O_2 mit der Platinkatalyse desselben noch grösser insofern, als in beiden Fällen der Katalysator als eine äusserst feine Suspension in der Flüssigkeit verteilt enthalten ist. Die Platinteilchen der Zerstäubungsflüssigkeit sind also auch hierin den Blutkörperchen analog und übrigens wie diese permeabel für Sauerstoff.

In der vorliegenden Abhandlung haben sich auch bei den Vergiftungserscheinungen wieder auffallende Analogien zwischen den Enzymen, dem Blute und dem kolloidalen Platin gezeigt. Dass diese Analogie keine vollkommene sein kann, war von vornherein zu erwarten, wie denn auch niemals etwas anderes

[1]) Vergl. R. Kobert, Über Cyanmethämoglobin, S. 43. Stuttgart 1891.

[2]) Vergl. Hammarsten, Lehrb. der physiol. Chemie (4. Aufl.) S. 3. 6. 7. 552.

[3]) Vergl. z. B. Röhmann und Spitzer, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 567 (1895). Litteratur bei Oppenheimer, Die Fermente. S. 285ff.

[4]) Vergl. Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 75, 79; 78, 90. — Bredig und Müller v. Berneck, Diese Zeitschr. 31, 262 (1899).

behauptet werden soll, als dass die katalytisch aktiven Sole der Metalle (und Superoxyde) als einfache Modelle der Enzymwirkungen aufgefasst werden können, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Wegen ihrer starken katalytischen Eigenschaften.

2. Wegen ihres kolloidalen, oft sehr labilen Zustandes mit ungeheurer Oberflächenentwickelung, welche oft irreversible Veränderungen erleiden kann.

3. Wegen ihrer Fähigkeit, gewisse Stoffe chemisch oder durch Absorption zu binden.

Herrn Prof. Ostwald sind wir für sein freundliches Interesse an unseren Versuchen zu Dank verpflichtet.

Leipzig, Physik.-chem. Institut der Universität, Februar 1901.

Studien über die Inversion[1]).

Von

Ernst Cohen.

(Mit 3 Figuren im Text.)

1. Die vorliegende Arbeit wurde bereits in den Sommermonaten des Jahres 1899 im Laboratorium des Herrn Prof. Svante Arrhenius in Stockholm ausgeführt.

In einer vor kurzem von Herrn Yukichi Osaka[2]) publizierten Arbeit über die Birotation der Glukose gelangt derselbe zu denselben Schlüssen wie ich.

Da hierdurch die Fortführung der Arbeit in der ursprünglich geplanten Richtung unnötig geworden ist, so gebe ich nachstehend die damals von mir erhaltenen Resultate.

Ich kann nicht umhin, auch an dieser Stelle Herrn Arrhenius meinen wärmsten Dank abzustatten für die mir während meines Aufenthaltes in Stockholm in jeder Weise erwiesene Gastfreundschaft.

2. Von Raýman und Šulc wurde 1896 in einer Abhandlung über „katalytische Hydratation durch Metalle"[3]) mitgeteilt, dass wenn man Rohrzucker mit sehr reinem Wasser (Leitfähigkeit $0{\cdot}7 \times 10^{-6}$ bei 25°) in Platingefässen bei Temperaturen oberhalb 80° zusammenbringt, eine deutliche Inversion eintritt, deren Geschwindigkeit bei zunehmender Reaktionszeit ansteigt.

Ihrem ziemlich ausgedehnten Versuchsmaterial entnehme ich nachstehende Tabelle:

Tabelle 1.

Temperatur 80°.

Zeit in Stunden	Drehung der Lösung	k
0	11·56	—
8	11·49	0·00025
14	11·42	0·00029
26	10·89	0·00076
36	9·23	0·00203
48	4·95	0·00523
58	0·31	0·01032

---

[1]) Bereits der königl. Akademie der Wissensch. zu Amsterdam mitgeteilt am 25. Mai 1900. [2]) Diese Zeitschr. **35**, 661 (1900). [3]) Diese Zeitschr. **21**, 481 (1896).

In der letzten Kolumne habe ich unter k die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion angeführt, welche nach der Gleichung:

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$$

berechnet worden ist.

Hierin ist A die Anfangskonzentration der Lösung und x die Konzentration des Zuckers zur Zeit t.

Bei der Berechnung von k habe ich angenommen, dass Raýman und Šulc ihre Lösungen bei 25° polarisiert haben. Sie sagen darüber in ihrer Abhandlung nichts Bestimmtes, jedoch glaube ich, es einer Bemerkung auf Seite 448 entnehmen zu dürfen.

Für die Berechnung der Enddrehung bei völliger Inversion habe ich die Herzfeldsche Gleichung[1]) benutzt, welche besagt, dass jeder Grad Rechtsdrehung der ursprünglichen Lösung zu $(0{\cdot}4266 - 0{\cdot}005\,t)$ Grad Linksdrehung bei t^0 führt.

3. Macht man die Voraussetzung, dass sowohl der Rohrzucker wie die daraus bei der Inversion entstehenden Produkte, die *d*-Glukose und *d*-Fruktose Säuren sind, so lässt sich der qualitative Verlauf der Versuche von Raýman und Šulc erklären, wenn der entstehende Invertzucker eine stärkere Säure ist als der ursprünglich vorhandene Rohrzucker.

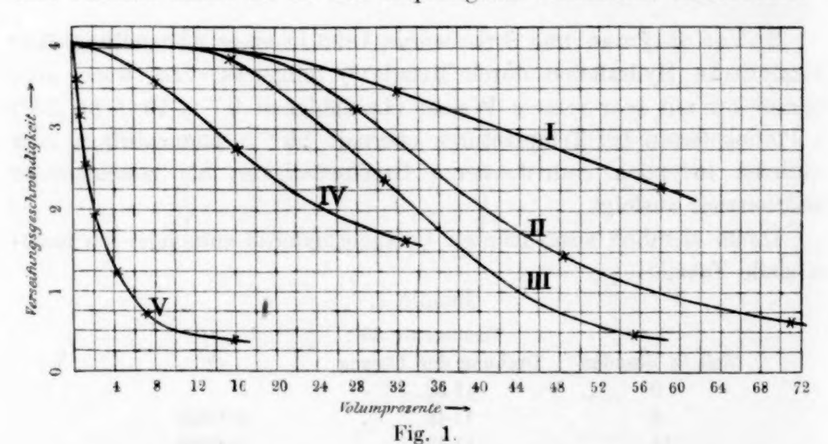


Fig. 1.

Es war nun in erster Linie mein Zweck, die Richtigkeit dieser Voraussetzungen durch den Versuch zu prüfen.

Ist die gemachte Annahme richtig, so hat man sich zu denken, dass bei der Einwirkung von reinem Wasser auf Rohrzucker zwei (stärkere)

[1]) Siehe E. O. v. Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten, S. 516 (1895).

Säuren entstehen, welche in dem Masse als ihre Konzentration bei der Inversion steigt, die Inversion selbst beschleunigen werden.

Dass der Rohrzucker sich wie eine Säure verhält, geht ja schon aus den in Arrhenius Laboratorium von Kullgren[1]) ausgeführten Messungen hervor, welcher den Einfluss bestimmte, den verschiedene Nichtelektrolyte auf die Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats durch Natron ausüben (bei 20·7°).

Kullgrens Ergebnisse sind in der Fig. 1 graphisch dargestellt. Die Abscissen geben die Konzentration der benutzten Nichtelektrolyte (in Volumprozenten) die Ordinaten die Verseifungsgeschwindigkeiten bei 20·7° an.

Kurve I bezieht sich auf die Versuche mit Aceton
„ II „ „ „ „ „ „ Äthylalkohol
„ III „ „ „ „ „ „ Methylalkohol
„ IV „ „ „ „ „ „ Glycerin
„ V „ „ „ „ „ „ Rohrzucker.

Aus der Kurvenskizze ersehen wir sofort, dass die Geschwindigkeit durch Glycerin, aber besonders durch Rohrzucker in ganz enormer Weise verlangsamt wird.

Nun sind diese beiden Körper aber gerade solche, welche bekanntlich mit $NaOH$ Salze bilden, wie z. B. der Rohrzucker nach dem Schema:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + NaOH = C_{12}H_{21}O_{11}Na + H_2O.$$

Kullgren berechnet unter Zugrundelegung obiger Auffassung, dass es sich um eine chemische Reaktion handelt, den Einfluss, welchen der Zusatz von Rohrzucker auf das elektrische Leitvermögen von Natronlösungen ($^1/_{40}$-norm.) ausüben soll, und findet eine ziemlich gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch, wie die nachstehende Tabelle zeigt.

Tabelle 2.

Volum-% Rohrzucker	Relative Leitfähigkeit bei 20·7°	
	gefunden	berechnet
0	4·04	—
0·533	3·06	3·32
1·058	2·79	2·86
2·11	2·12	2·33
4·20	1·63	1·78
7·00	1·26	1·31
15·87	0·78	0·73

4. Ich habe den Einfluss, welchen Rohrzucker, Invertzucker, *d*-Glukose, *d*-Fruktose und Mannit auf die Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats durch $^1/_{40}$-norm. Natron bei 25° ausüben, näher studiert.

[1]) Bihang till K. Svenska Vet. Akad. Handl. 24. Afd. II, No. 3 (1898).

Es wurde auch Mannit in den Kreis der Untersuchung gezogen, um nochmals zu zeigen, dass diejenigen Körper, bei welchen eine Salzbildung ausgeschlossen ist, einen Einfluss von ganz anderer Grössenordnung ausüben als solche, bei welchen eine derartige Reaktion vor sich gehen kann.

In bekannter Weise wurden in 100 ccm Kölbchen aus Jenaer Glas, welche ausgedampft worden waren, die verschiedenen Lösungen zusammengebracht. Die Konzentration des Äthylacetats sowie diejenige der Natronlauge war stets $^1/_{40}$-norm.

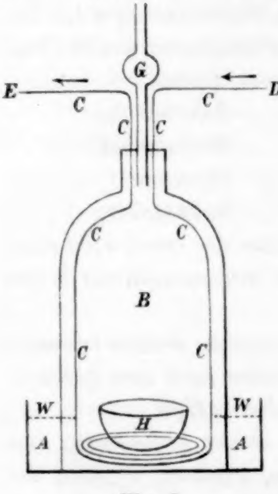


Fig. 2.

Die Kölbchen wurden in einem Thermostaten (25°) eingehängt, dessen Temperatur während der ganzen Versuchszeit nicht mehr als 0·03° schwankte (Toluolregulator und energische Rührung mit Henricischem Heissluftmotor).

Zu bestimmten Zeiten (das benutzte Chronometer gab $^1/_5$ Sek. an) wurden 10 ccm aus den Kölbchen pipettiert und in Säure von bekanntem Titer (10 ccm) gegossen. Sodann wurde die Säure mit $^1/_{40}$-norm. *NaOH* zurücktitriert, wobei Phenolphtaleïn als Indikator zur Verwendung kam. Die Normalflüssigkeiten wurden in grossen Standflaschen unter sicherem Kohlensäureabschluss aufbewahrt [1]).

Die Darstellung von kohlensäurefreier Lauge wird meistens in der Weise ausgeführt, dass man metallisches Natrium unter einer Glocke, worin sich eine Schale mit Wasser befindet, unter Kohlensäureabschluss zerfliessen lässt [2]). Arbeitet man nach dieser Methode, so nimmt die Darstellung von grossen Mengen Flüssigkeit etwas viel Zeit in Anspruch. Ich habe zur schnelleren Erreichung desselben Zieles [3]) in kurzer Zeit folgende Vorrichtung benutzt.

B ist eine Glocke (Flasche, deren Boden abgesprengt ist), welche durch einen Pfropfen mit drei Bohrungen verschlossen ist. Durch die mittlere Öffnung wird ein mit Natronkalk beschicktes Rohr *G* gesteckt. Durch die beiden anderen Öffnungen tritt ein dünnes Kupfer- oder Glas-

---

[1]) Vergl. Spohr, Diese Zeitschrift 2, 194 (1888), wo passende Vorrichtungen beschrieben sind.

[2]) Siehe u. a. Ostwald, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen, S. 281.

[3]) Vergl. auch Rosenfeld, Journ. f. prakt. Chemie (N. F.) 48, 599 (1893).

rohr in die Glocke (resp. aus derselben). Dieses Rohr läuft den Wänden entlang und ist unten spiralförmig (3 Windungen) aufgerollt. In den entstehenden Kreis wird eine mit kleinen Stücken Natrium gefüllte Silberschale eingesetzt. Das Ganze wird in eine Krystallisierschale *AA* gesetzt, auf deren Boden etwas Wasser, *WW*, gegossen wird.

Man führt nun aus einer Kochflasche mit Sicherheitsröhre Dampf durch die Spirale und saugt das in der Spirale kondensierte Wasser mit der Wasserluftpumpe bei *E* ab. Nach kurzer Zeit füllt die Glocke sich mit Wasserdampf, und das Natrium fängt an zu zerfliessen; nach wenigen Stunden ist es gänzlich in Lösung gegangen.

Spuren Kohlensäure wurden durch Kochen mit etwas Baryt entfernt.

A. Versuche mit Rohrzucker.

5. Bester Krystallzucker wurde in Wasser gelöst[1]), mit 96 Volumproz. Alkohol niedergeschlagen, sodann mit Äther und später in vacuo getrocknet[2]).

Das bei diesen und späteren Versuchen benutzte Äthylacetat rührte von Merck in Darmstadt her und wurde zweimal destilliert. Sodann wurde eine $^1/_{20}$ norm. Lösung davon hergestellt. Ich untersuchte den Einfluss von Zuckerlösungen, welche $^1/_5$, $^1/_{10}$, $^1/_{40}$, $^1/_{80}$ norm. waren, auf die Verseifungsgeschwindigkeit des $^1/_{40}$ norm. Äthylacetats durch $^1/_{40}$ norm. Natron.

Die Zuckerlösungen wurden aus einer Standlösung dargestellt, welche in bekannter Weise mit Kampfer aufbewahrt wurde, um Pilzbildung zu vermeiden.

Es wurden stets zwei Lösungen unabhängig voneinander bereitet, während von jeder Lösung fünfmal die Geschwindigkeitskonstante ermittelt wurde.

Das Mittel der beiden, in dieser Weise entstandenen Serien werden wir stets benutzen.

Bei der Berechnung der Konstante *k* wurde die Konzentration bei der ersten Beobachtung als Anfangskonzentration gewählt; in dieser Weise wird der Einfluss der angfänglichen Störungen ein geringer.

Die Konstante berechnet sich nach der Gleichung[3]):

---

[1]) Das benutzte Wasser war sehr sorgfältig destilliert worden und durch Behandlung mit kohlensäurefreier Luft während sechs Stunden von Kohlensäure befreit.

[2]) Siehe E. O. v. Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten (1895), S. 598.

[3]) Siehe Arrhenius, Diese Zeitschr. **1**, **112** (1887). — van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik (1896), S. 13.

$$k = \frac{C_1 - C_n}{C_1 C_n (t_n - t_1)}.$$

Ehe die mit Rohrzuckerlösungen erhaltenen Zahlen angeführt werden, teile ich erst einige Beobachtungen an rein wässerigen Lösungen mit.

In sämtlichen nachstehenden Tabellen steht unter t die Zeit der Verseifung in Minuten, unter C_n die Konzentration der Natronlauge (ausgedrückt in $^1/_{40}$-norm. Natron), in der letzten Kolumne der Wert für kC_1.

Tabelle 3.

$^1/_{40}$-norm. Äthylacetat + $^1/_{40}$-norm. *NaOH*.

Erste Reihe.				Zweite Reihe.			
t	C_n	kC_1		t	C_n	kC_1	
2	7·29	—		2	7·20	—	
4	5·82	0·126		4	5·76	0·126	
6	4·90	0·122	$k = 6{\cdot}85$	6	4·81	0·124	$k = 6{\cdot}88$
8	4·18	0·124		9	3·90	0·121	
10	3·63	0·126		12	3·18	0·126	
12	3·23	0·125		15	2·73	0·123	
	Mittel	0·125			Mittel	0·124	

Wir fanden also als Mittel der beiden Versuchsreihen $k = 6{\cdot}86$ bei 25°. Zum Vergleich führe ich die von Arrhenius[1]) und später von Spohr[2]) gefundenen Werte an.

Arrhenius fand bei 24·7°: 6·45 und 6·59 Mittel 6·52.
Spohr „ „ 25·0°: 6·51.

Der gefundene Wert 6·86 bei 25° stimmt mit Arrhenius' Wert 6·52 bei 24·7° gut überein; 0·3° Temperatursteigerung bewirkt bekanntlich[3]) eine Erhöhung von etwa 6% der Verseifungsgeschwindigkeit.

Tabelle 4.

$^1/_{40}$-norm. Äthylacetat + $^1/_{40}$-norm. *NaOH* + $^1/_5$-norm. Rohrzucker.

Erste Reihe.				Zweite Reihe.			
t	C_n	kC_1		t	C_n	kC_1	
10	6·43	—		10	6·45	—	
15	5·51	0·0333		15	5·55	0·0324	
20	4·85	0·0326	$k = 2{\cdot}03$	20	4·90	0·0316	$k = 1{\cdot}99$
25	4·30	0·0330		25	4·38	0·0315	
35	3·58	0·0318		35	3·53	0·0330	
	Mittel	0·0327			Mittel	0·0321	

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 112 (1887).
[2]) Diese Zeitschr. **2**, 194 (1888).
[3]) Studien zur chemischen Dynamik, S. 122.

Tabelle 5.

$^1/_{40}$-norm Äthylacetat + $^1/_{40}$-norm. *NaOH* + $^1/_{10}$-norm. Rohrzucker.

t	C_n	kC_1		t	C_n	kC_1	
	Erste Reihe.				Zweite Reihe.		
5	6·91	—		5	6·81	—	
10	5·45	0·0535		10	5·40	0·0525	
15	4·47	0·0545	$k = 3·14$	15	4·45	0·0530	$k = 3·10$
20	3·81	0·0542		20	3·78	0·0534	
25	3·30	0·0547		25	3·33	0·0522	
	Mittel	0·0542			Mittel	0·0528	

Tabelle 6.

$^1/_{40}$-norm. Äthylacetat + $^1/_{40}$-norm *NaOH* + $^1/_{20}$-norm. Rohrzucker.

t	C_n	kC_1		t	C_n	kC_1	
	Erste Reihe.				Zweite Reihe.		
3	7·20	—		6	5·81	—	
7	5·52	0·0769		9	4·90	0·0619	
9	4·91	0·0777	$k = 4·26$	13	4·02	0·0635	$k = 4·32$
13	4·08	0·0764		17	3·43	0·0630	
17	3·48	0·0763			Mittel	0·0628	
	Mittel	0·0766					

Tabelle 7.

$^1/_{40}$-norm. Äthylacetat + $^1/_{40}$-norm. *NaOH* + $^1/_{40}$-norm. Rohrzucker.

t	C_n	kC_1		t	C_n	kC_1	
	Erste Reihe.				Zweite Reihe.		
3	6·91	—		3	6·93	—	
6	5·43	0·0908		6	5·48	0·0882	
9	4·48	0·0903	$k = 5·22$	9	4·50	0·0900	$k = 5·15$
12	3·82	0·0901		12	3·85	0·0888	
15	3·33	0·0896		15	3·37	0·0880	
	Mittel	0·0902			Mittel	0·0887	

Tabelle 8.

$^1/_{40}$-norm. Äthylacetat + $^1/_{40}$-norm. *NaOH* + $^1/_{80}$-norm. Rohrzucker.

t	C_n	kC_1		t	C_n	kC_1	
	Erste Reihe.				Zweite Reihe.		
2	7·40	—		2	7·30	—	
4	6·08	0·108		4	6·00	0·108	
6	5·12	0·106	$k = 5·84$	6	5·05	0·111	$k = 5·92$
9	4·21	0·108		12	3·52	0·107	
12	3·55	0·108			Mittel	0·108	
	Mittel	0·108					

B. Versuche mit Invertzucker.

6. Ich bereitete eine $^2/_5$-normale Invertzuckerlösung durch Inversion einer gleichkonzentrierten Rohrzuckerlösung mittels einer Spur Säure bei 60°. Es wurde die abgewogene Menge Rohrzucker in einem Mass-

kolben mit wenig Wasser zusammengebracht, dann 20 ccm $^1/_{20}$-norm. Salpetersäure zugesetzt; die Flasche wurde in einem Wasserbad während 24 Stunden auf 60° gehalten. Die Säure wurde nun mit Natron neutralisiert, und die Flasche bis zur Marke mit Wasser angefüllt. Durch Polarisation überzeugte ich mich, dass die Inversion vollständig statt gefunden hatte. Arbeitet man in der beschriebenen Weise, so ist nur eine Spur $NaNO_3$ in der Lösung vorhanden; die Gegenwart grösserer Mengen ist zu vermeiden, da, wie Spohr nachgewiesen hat, Salze einen grossen Einfluss auf die Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats mittels $NaOH$ ausüben.

Zur Sicherheit invertierte ich eine zweite Lösung mit Oxalsäure; die Werte, welche ich später bei der Verseifung fand, waren mit denjenigen, welche die erste, mittels Salpetersäure invertierte Lösung lieferte, identisch. Beide Lösungen kamen dann auch bei den weiteren Versuchen zur Verwendung.

7. Eine Nebenerscheinung, welche bei den Versuchen mit Invertzucker, resp. mit *d*-Glukose und *d*-Fruktose eventuell Einfluss hätte haben können, habe ich am Invertzucker näher studiert.

Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein[1]) haben nämlich bei ihren Studien über die Einwirkung verdünnter Alkalien auf Kohlehydrate nachgewiesen, dass die *d*-Glukose und *d*-Fruktose von verdünnten Natronlösungen angegriffen werden.

Ein Teil des zugesetzten Natrons verschwindet, indem es von organischen Säuren, welche bei der Reaktion entstehen, festgelegt wird.

Bei 63° konnte diese Umwandluug bereits nach kurzer Zeit beobachtet werden, während die dabei verwendete Natronkonzentration $^1/_{50}$-norm. war.

Es erschien mir somit notwendig zu untersuchen, inwiefern eine dergleiche Nebenreaktion in meinen Versuchen, welche bei 25° und während längerer Zeit fortgesetzt wurden, störend wirken könnte. Zwecks Feststellung dieses Einflusses wurde in einer 100 ccm Flasche aus Jena-Glas folgendes Gemisch hergestellt: 50 ccm $^2/_5$-norm. Invertzuckerlösung, 25 ccm Wasser und 25 ccm $^1/_{10}$-norm. $NaOH$. Diese Flasche wurde im Thermostaten auf 25° gehalten. Nach verschiedenen Zeiten wurde der Alkalititer festgestellt, indem jedesmal 10 ccm des Gemisches mit $^1/_{40}$-norm. Säure titriert wurden.

Nach 80	Minuten	waren	0·2 ccm	$^1/_{40}$-norm.	$NaOH$	verbraucht
„ 250	„	„	0·3 „	$^1/_{40}$-norm.	„	„
„ 1330	„	„	1·1 „	$^1/_{40}$-norm.	„	„

[1]) Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas **14**, 156. 203 (1895).

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass in unserem Falle, wo die Messungen stets nach 150 Minuten beendet waren, der Einfluss der Nebenreaktion das allgemeine Resultat nicht stören wird.

Tabelle 9.

$^1/_{40}$-norm. Äthylacetat + $^1/_{40}$-norm $NaOH$ + $^1/_5$-norm. Invertzucker.

t	C_n	kC_1	
30	7·52	—	
50	6·59	0·00705	
80	5·51	0·00729	$k = 0·379$
110	4·79	0·00712	
		Mittel 0·00715	

Tabelle 10.

$^1/_{40}$-norm. Äthylacetat + $^1/_{40}$-norm. $NaOH$ + $^1/_{10}$-norm. Invertzucker.

Erste Reihe.				Zweite Reihe.			
t	C_n	kC_1		t	C_n	kC_1	
15	7·78	—		15	7·78	—	
30	6·50	0·0131		30	6·50	0·0131	
50	5·35	0·0129	$k = 0·68$	50	5·38	0·0127	$k = 0·66$
73	4·35	0·0131		75	4·39	0·0128	
105	3·59	0·0142		105	3·55	0·0132	
		Mittel 0·0133				Mittel 0·0139	

Tabelle 11.

$^1/_{40}$-norm Äthylacetat + $^1/_{40}$-norm. $NaOH$ + $^1/_{20}$-norm. Invertzucker.

Erste Reihe.				Zweite Reihe.			
10	7·44	—		10	7·40	—	
20	6·10	0·0219		20	6·05	0·0223	
30	5·20	0·0215	$k = 1·15$	30	5·13	0·0221	$k = 1·18$
45	4·28	0·0211		45	4·21	0·0216	
65	3·40	0·0216		65	3·42	0·0212	
		Mittel 0·0215				Mittel 0·0218	

Tabelle 12.

$^1/_{40}$-norm. Äthylacetat + $^1/_{40}$-norm. $NaOH$ + $^1/_{40}$-norm. Invertzucker.

Erste Reihe.				Zweite Reihe.			
5	7·51	—		5	7·50	—	
10	6·32	0·0376		15	5·42	0·0383	
15	5·41	0·0388	$k = 2·01$	20	4·78	0·0379	$k = 2·04$
20	4·80	0·0376		30	3·81	0·0387	
30	3·90	0·0370				Mittel 0·0383	
		Mittel 0·0377					

Tabelle 13.

$^1/_{40}$-norm. Äthylacetat + $^1/_{40}$-norm. $NaOH$ + $^1/_{80}$-norm. Invertzucker.

Erste Reihe.				Zweite Reihe.			
3	7·60	—		3	7·52	—	
6	6·36	0·0650		6	6·32	0·0633	
9	5·48	0·0644	$k = 3·39$	9	5·42	0·0645	$k = 3·36$
12	4·82	0·0641		12	4·80	0·0629	
		Mittel 0·0644		17	4·01	0·0625	
						Mittel 0·0633	

C. Versuche mit d-Glukose.

8. Zu diesen Versuchen benutzte ich ein Präparat von Merck, welches als Traubenzucker, purissimum, wasserfrei bezeichnet war. Durch Polarisation und Wasserbestimmung ergab sich indes, dass dieses Präparat noch 6 % Wasser enthielt.

Ein zweites, sehr schön krystallisiertes Präparat wurde mir in zuvorkommender Weise vom Herrn Prof. A. Rindell in Helsingfors zur Verfügung gestellt. Beide Präparate ergaben bei den Versuchen die nämlichen Verseifungswerte und wurden somit nebeneinander benutzt.

Tabelle 14.

$^1/_{40}$-norm. Äthylacetat + $^1/_{40}$-norm. $NaOH$ + $^1/_5$-norm. *d*-Glukose.

t	C_u	kC_1		t	C_u	kC_1	
	Erste Reihe.				Zweite Reihe.		
15	7·32	—		15	7·32	—	
30	6·07	0·0137		30	6·02	0·0143	
45	5·13	0·0142		45	5·14	0·0142	
60	4·41	0·0146	$k = 0·79$	60	4·41	0·0146	$k = 0·79$
80	3·72	0·0148		80	3·72	0·0148	
110	3·05	0·0147		110	3·05	0·0147	
	Mittel	0·0144			Mittel	0·0145	

Tabelle 15.

$^1/_{40}$-norm. Äthylacetat + $^1/_{40}$-norm. $NaOH$ + $^1/_{10}$-norm. *d*-Glukose.

t	C_u	kC_1		t	C_u	kC_1	
	Erste Reihe.				Zweite Reihe.		
10	7·04	—		10	7·04	—	
20	5·68	0·0239		20	5·68	0·0239	
30	4·70	0·0248		30	4·70	0·0248	
45	3·83	0·0239	$k = 1·36$	45	3·83	0·0239	$k = 1·38$
60	3·20	0·0240		60	3·18	0·0242	
75	2·80	0·0233		75	2·70	0·0247	
	Mittel	0·0240			Mittel	0·0243	

Tabelle 16.

$^1/_{40}$-norm. Äthylacetat + $^1/_{40}$-norm. $NaOH$ + $^1/_{20}$-norm. *d*-Glukose.

t	C_u	kC_1		t	C_u	kC_1	
	Erste Reihe.				Zweite Reihe.		
5	7·39	—		5	7·32	—	
10	6·08	0·0430		10	6·03	0·0427	
15	5·18	0·0426	$k = 2·31$	15	5·11	0·0432	$k = 2·32$
20	4·50	0·0428		20	4·48	0·0422	
	Mittel	0·0428		25	3·98	0·0419	
				30	3·55	0·0424	
					Mittel	0·0425	

t	C_u	kC_1		t	C_u	kC_1	

Tabelle 17.

$^1/_{40}$-norm. Äthylacetat + $^1/_{40}$-norm. *NaOH* + $^1/_{40}$-norm. *d*-Glukose.

Erste Reihe.				Zweite Reihe.			
4	6·96	—		4	6·89	—	
7	5·81	0·0659		7	5·80	0·0626	
10	5·02	0·0644	k = 3·72	10	4·99	0·0634	k = 3·66
13	4·40	0·0646		13	4·40	0·0628	
17	3·80	0·0639		17	3·78	0·0633	
	Mittel	0·0647			Mittel	0·0630	

Tabelle 18.

$^1/_{40}$-norm. Äthylacetat + $^1/_{40}$-norm. *NaOH* + $^1/_{80}$-norm. *d*-Glukose.

Erste Reihe.				Zweite Reihe.			
3	7·02	—		3	6·92	—	
6	5·60	0·0845		6	5·52	0·0845	
9	4·61	0·0871		12	3·98	0·0818	
12	4·50	0·0839	k = 4·79	15	3·47	0·0828	k = 4·79
15	3·53	0·0824		18	3·10	0·0821	
18	3·13	0·0828			Mittel	0·0828	
	Mittel	0·0841					

D. Versuche mit d-Fruktose.

9. Zwei Präparate waren in meinem Besitz: eine kleine Menge krystallisierter *d*-Fruktose von Merck und eine grössere Menge, welche Herr Alberda van Ekenstein, Direktor des Reichs-Zuckerlaboratoriums in Amsterdam, mir in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt hatte. Hierdurch war es mir möglich, auch die Versuche mit der *d*-Fruktose durchzuführen. Beide Präparate führten, wie die Tabellen zeigen, zu denselben Verseifungswerten.

Tabelle 19.

$^1/_{40}$-norm. Äthylacetat + $^1/_{40}$-norm. *NaOH* + $^1/_{5}$-norm. *d*-Fruktose.

Erste Reihe. (Präparat des Herrn Alberda.)				Zweite Reihe. (Präparat von Merck).			
30	6·73	—		30	6·60	—	
45	5·82	0·0104		45	5·80	0·0092	
60	5·21	0·0097		60	5·10	0·0098	
80	4·52	0·0098	k = 0·59	80	4·40	0·0100	k = 0·59
111	3·73	0·0099		110	3·63	0·0102	
145	3·07	0·0104		145	3·03	0·0102	
	Mittel	0·0100			Mittel	0·00988	

Tabelle 20.

$^1/_{40}$-norm. Äthylacetat + $^1/_{40}$-norm. *NaOH* + $^1/_{10}$-norm. *d*-Fruktose.

t	C_n	kC_1		t	C_n	kC_1	
Erste Reihe.				Zweite Reihe.			
11	7·48	—		10	7·53	—	
20	6·38	0·0191		20	6·38	0·0180	
30	5·49	0·0190		33	5·44	0·0192	
45	4·51	0·0193	$k = 1·03$	45	4·50	0·0192	$k = 1·01$
60	3·85	0·0192		60	3·82	0·0194	
80	3·22	0·0191		80	3·15	0·0198	
	Mittel	0·0192		100	2·76	0·0192	
					Mittel	0·0191	

Tabelle 21.

$^1/_{40}$-norm. Äthylacetat + $^1/_{40}$-norm. *NaOH* + $^1/_{20}$-norm. *d*-Fruktose.

t	C_n	kC_1		t	C_n	kC_1	
Erste Reihe.				Zweite Reihe.			
5	7·68	—		5	7·60	—	
10	6·50	0·0363		10	6·39	0·0378	
15	5·64	0·0363	$k = 1·89$	15	5·60	0·0357	
20	4·92	0·0373		20	4·90	0·0367	$k = 1·87$
	Mittel	0·0363 [1]		30	4·10	0·0341	
				40	3·42	0·0349	
				50	3·00	0·0340	
					Mittel	0·0355	

Tabelle 22.

$^1/_{40}$-norm. Äthylacetat + $^1/_{40}$-norm. *NaOH* + $^1/_{40}$-norm. *d*-Fruktose.

t	C_n	kC_1		t	C_n	kC_1	
Erste Reihe.				Zweite Reihe.			
4	7·21	—		4	7·20	—	
8	5·90	0·0555		8	5·90	0·0550	
12	5·00	0·0552		12	4·99	0·0553	
16	4·38	0·0538	$k = 3·02$	16	4·33	0·0552	$k = 3·05$
20	3·87	0·0539		20	3·82	0·0553	
24	3·46	0·0541			Mittel	0·0552	
28	3·13	0·0544					
	Mittel	0·0545					

Tabelle 23.

$^1/_{40}$-norm. Äthylacetat + $^1/_{40}$-norm. *NaOH* + $^1/_{80}$-norm. *d*-Fruktose.

t	C_n	kC_1		t	C_n	kC_1	
Erste Reihe.				Zweite Reihe.			
3	7·12	—		3	7·12	—	
9	4·87	0·0770		9	4·87	0·0770	
12	4·22	0·0763		12	4·25	0·0750	
15	3·71	0·0766	$k = 4·29$	15	3·71	0·0766	$k = 4·24$
20	3·11	0·0758		20	3·11	0·0758	
25	2·65	0·0766		25	2·71	0·0739	
	Mittel	0·0764			Mittel	0·0756	

[1]) Da ich in meinem Protokoll die Bemerkung finde, dass die Zahl 4·92 entschieden zu niedrig ist, so habe ich den Wert 0·0373 bei der Bestimmung des Mittels nicht in Betracht gezogen.

E. Versuche mit Mannit.

10. Das verwendete Präparat, von Kahlbaum stammend, wurde scharf getrocknet und sodann für die Lösungen benutzt.

Tabelle 24.

$^1/_{40}$-norm. Äthylacetat + $^1/_{40}$-norm. *NaOH* + $^1/_5$-norm. Mannit.

t	C_n	kC_1		t	C_n	kC_1	
Erste Reihe.				Zweite Reihe.			
3	7·23	—		3	7·19	—	
9	4·68	0·0907		6	5·61	0·0938	
12	3·92	0·0938	k = 5·13	9	4·60	0·0938	k = 5·20
17	3·12	0·0940		12	3·90	0·0937	
	Mittel	0·0928		17	3·11	0·0937	
					Mittel	0·0938	

Tabelle 25.

$^1/_{40}$-norm. Äthylacetat + $^1/_{40}$-norm. *NaOH* + $^1/_{10}$-norm. Mannit.

t	C_n	kC_1		t	C_n	kC_1	
Erste Reihe.				Zweite Reihe.			
2	7·53	—		2	7·49	—	
4	6·19	0·109		4	6·17	0·107	
6	5·21	0·111	k = 5·83	6	5·20	0·110	k = 5·87
8	4·50	0·112		8	4·52	0·109	
11	3·80	0·109		11	3·70	0·113	
	Mittel	0·110			Mittel	0·110	

Tabelle 26.

$^1/_{40}$-norm. Äthylacetat + $^1/_{40}$-norm. *Na·OH* + $^1/_{20}$-norm. Mannit.

t	C_n	kC_1		t	C_n	kC_1	
Erste Reihe.				Zweite Reihe.			
2	7·32	—		2	7·30	—	
4	6·01	0·109		4	5·97	0·111	
6	5·01	0·115	k = 6·17	6	4·99	0·115	k = 6·19
8	4·33	0·115		8	4·31	0·115	
10	3·80	0·115		10	3·81	0·111	
	Mittel	0·113			Mittel	0·113	

Tabelle 27.

$^1/_{40}$-norm. Äthylacetat + $^1/_{40}$-norm. *NaOH* + $^1/_{40}$-norm. Mannit.

t	C_n	kC_1		t	C_n	kC_1	
Erste Reihe.				Zweite Reihe.			
2	7·20	—		2	7·23	—	
4	5·84	0·116		4	5·84	0·119	
6	4·98	0·111	k = 6·33	6	4·98	0·112	k = 6·47
8	4·22	0·117		8	4·23	0·118	
10	3·76	0·114		10	3·71	0·118	
	Mittel	0·114			Mittel	0·117	

Tabelle 28.

$^1/_{40}$norm. Äthylacetat + $^1/_{40}$-norm. *NaOH* + $^1/_{80}$-norm. Mannit.

Erste Reihe.

t	C_n	kC_1	
2	7·20	—	
4	5·79	0·121	
6	4·80	0·124	k = 6·88
8	4·10	0·126	
10	3·62	0·124	
	Mittel	0·124	

Zweite Reihe.

t	C_n	kC_1	
2	7·12	—	
4	5·75	0·119	
6	4·80	0·120	k = 6·74
10	3·60	0·122	
	Mittel	0·120	

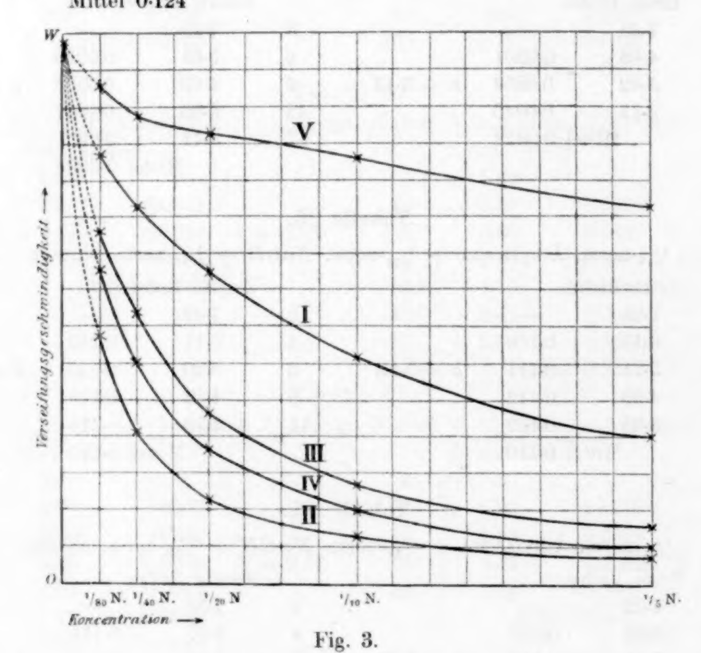


Fig. 3.

Zusammenstellung der erhaltenen Werte.

11. Nehmen wir das Mittel der beiden Werte für k, welche in jedem Versuch erhalten wurden, so entsteht folgende Tabelle.

Tabelle 29.

Verseifungsgeschwindigkeit von $^1/_{40}$-n. Äthylacetat + $^1/_{40}$-n. *NaOH* bei 25°.

In:	$^1/_5$-	$^1/_{10}$-	$^1/_{20}$-	$^1/_{40}$-	$^1/_{80}$-norm.	
Wasser	—	—	—	—	—	6·86
Rohrzuckerlösung	2·01	3·12	4·29	5·19	5·88	
Invertzuckerlösung	0·38	0·67	1·17	2·03	3·38	
d-Glukoselösung	0·79	1·37	2·32	3·69	4·79	
d-Fruktoselösung	0·59	1·02	1·88	3·04	4·27	
Mannitlösung	5·17	5·85	6·18	6·40	6·81	

Fig. 3 enthält eine graphische Darstellung der Versuchsergebnisse: auf den Abscissen sind die Konzentrationen, auf den Ordinaten die Geschwindigkeiten gezählt.

Die Kurve I bezieht sich auf den Rohrzucker,
„ „ II „ „ „ „ Invertzucker,
„ „ III „ „ „ die *d*-Glukose,
„ „ IV „ „ „ „ *d*-Fruktose,
„ „ V „ „ „ den Mannit.

Der Punkt *W* ist der Schnittpunkt sämtlicher Kurven.

Eine nähere Betrachtung der Figur zeigt deutlich, wie schon durch geringen Zusatz von Rohrzucker die Verseifungsgeschwindigkeit bedeutend verlangsamt wird, indes durch Invertzuckerzusatz in bedeutend höherem Grade.

Weiter ersieht man, dass der Einfluss, welchen *d*-Glukose und *d*-Fruktose ausüben, ein verschiedener ist, und zwar in dem Sinne, dass die Geschwindigkeit durch *d*-Glukosezusatz in stärkerem Masse verlangsamt wird als durch Zusatz von der äquivalenten Menge *d*-Fruktose.

Mannit hat dagegen selbst in den konzentrierten Lösungen nur einen geringen Einfluss. Im Anschluss an die von Rayman und Šulc erhaltenen Ergebnisse zeigt sich, dass sowohl die *d*-Glukose, wie *d*-Fruktose und Invertzucker sich wie Säuren verhalten. Der Invertzucker ist eine stärkere Säure als der Rohrzucker, die *d*-Fruktose eine stärkere Säure als *d*-Glukose. Das eigentümliche Verhalten der Rohrzuckerlösung, wie solches von Rayman und Šulc beobachtet wurde, ist im Lichte dieser Thatsachen leicht zu erklären.

Wie bereits am Anfang dieser Arbeit mitgeteilt wurde, hat auch Herr Osaka nachgewiesen, dass die *d*-Glukose eine schwache Säure ist. Unter Zugrundelegung meiner Beobachtungen war es ihm möglich, die Dissociationskonstante der *d*-Glukose zu berechnen, und fand er für dieselbe $K = 5{\cdot}9 \times 10^{-13}$.

Stockholm und Amsterdam,
August 1899 — März 1901.

Über die Flüchtigkeit der Borsäure mit Wasserdämpfen.

Von

F. W. Skirrow.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Im Jahre 1702 destillierte Homberg entwässertes Eisensulfat mit Borax. Das Wasser, welches in diesem Fall überdestilliert, nimmt die gleichzeitig gebildete Borsäure teilweise mit, und so erhielt Homberg in seiner Vorlage eine Lösung von Borsäure.

Die Hauptquelle der Borsäure, welche jetzt in den Handel kommt, bilden die Suffioni Toscana. Hier strömt mit Borsäure geladener Wasserdampf aus Erdritzen heraus; er wird dann in Wasser geleitet, und so erhält man eine sehr verdünnte Borsäurelösung (die Borsäuremenge in dem ursprünglichen Dampf ist äusserst klein), welche man durch Eindampfen konzentriert.

Die Flüchtigkeit der Borsäure aus ihren Lösungen ist um so mehr bemerkenswert, wenn wir in Betracht ziehen, dass der Dampfdruck des Anhydrids, B_2O_3, sogar bei sehr hohen Temperaturen einen kaum messbaren Wert hat. Nach Wöhler und Deville[1]) ist dieser Wert bei der Temperatur des schmelzenden Nickels sehr klein, und nach Ebelmen[2]) wird die Säure erst in der höchsten Hitze des Porzellanofens allmählich verflüchtigt.

Es fragt sich also, in welcher Form Borsäure in ihren Lösungen vorhanden, und welches die Natur des flüchtigen Bestandteils ist; ob also die Konzentrationen der Dampf- und flüssigen Phasen parallel verlaufen.

Bei 100° verliert H_3BO_3 eine Molekel Wasser und liefert einen Rest von HBO_2; bei 140° besteht der Rest aus $H_2B_4O_7$. Kahlenberg und Schreiner[3]) haben Lösungen von diesen drei Säuren physikalisch-chemisch untersucht, aber keine Unterschiede gefunden. Die untersuchten Konzentrationen waren zwischen $^1/_4$- und $^1/_8$-normal und, da

---

[1]) Graham-Otto, Lehrbuch II, 685.

[2]) Ann. chim. phys. (3) **22**, 211. [3]) Diese Zeitschr. **20**, 211 (1896).

sie nur bei 0° oder 25° arbeiteten, so kann man aus ihren Resultaten über den Thatbestand in sehr heissen konzentrierten Lösungen keine Schlüsse ziehen. Diese Punkte aufzuklären, ist der Zweck der vorliegenden Untersuchung.

In erster Linie wurden gesättigte Borsäurelösungen bei Gegenwart der festen Phase destilliert, um die Methode und Apparate zu prüfen; da hier die Konzentration der Lösung immer die der Sättigung bei der betreffenden Temperatur ist, so sollte man immer eine konstante Konzentration des Destillats bekommen. Dies ist nur innerhalb nicht sehr enger Grenzen möglich gewesen, und Versuche, indem ein Luftstrom durchgeleitet wurde, gaben keine besseren Resultate.

Später wurden ungesättigte Lösungen destilliert, und die erhaltenen Resultate, obgleich nicht sehr genau, lassen sich zu unserem Zweck gebrauchen. Es wurden verschiedene Formen des Destillierapparats probiert: derjenige, welcher die besten Resultate geliefert hat, war im grossen und ganzen ähnlich dem von v. Zawidzki[1]).

Der Destillierkolben war ein grosser Erlenmeyer von $2^1/_2$ Litern Kapazität, in dessen Hals ein Glasrohr eingeschliffen wurde. Dadurch wurde es möglich, den Stöpsel zu entfernen, um die Lösung titrieren zu können, ohne den Quecksilberverschluss des in $^1/_{10}{}^0$ geteilten in die Lösung tauchenden Thermometers zu stören. Durch einen zweiten an der Seite angebrachten Hals passierte ein elektrischer Siedeerleichter, welcher aus drei Zweigen bestand. Diese befanden sich symmetrisch in der Lösung, und durch jeden Zweig wurde ein Strom von 0·7 Ampère durchgeschickt; auf diese Weise wurde ein gleichmässiges Sieden erreicht.

Der Kolben wurde bis zur Höhe der Glasschliffe in einen Thermostaten eingetaucht. Ein Liebigscher Kühler diente zur Kondensation, und als Vorlage wurde ein kleines Gefäss von 20 ccm Inhalt benutzt. Unten konnte man durch einen Hahn Proben zur Analyse absaugen, und oben stand das Gefäss mit einem Manometer und einer Flasche von 12—16 Litern Inhalt in Verbindung. Letztere diente als Windkessel. Die Destillationen wurden unter vermindertem Druck ausgeführt, und die Temperatur wurde innerhalb 0·06° konstant gehalten.

Die Unterschiede der Konzentration des Destillats von einer bestimmten Lösung wären vielleicht auf Flüssigkeitsteilchen, welche mit den Dämpfen mechanisch mitgerissen sein könnten, zurückzuführen, und deshalb waren in einigen Fällen Pfropfen von Glaswolle zwischen Destillierkolben und Kühler eingeschaltet.

[1]) Diese Zeitschr. **35**, 130 (1900).

Die Konzentration des Destillats wurde durch Titration mit $^1/_{180}$-mol. Barytwasser bei Gegenwart von Mannit ermittelt. Phenolphtaleïn diente als Indikator. Borsäure ist eine sehr schwache Säure und lässt sich nicht mit Alkali titrieren; sie bildet aber mit Mannit eine komplexe Säure, welche sehr gut titrierbar ist[1]). Dieser Komplex ist aber in verdünnter Lösung merklich hydrolysiert[2]) und in den verdünnten Borsäurelösungen, welche zur Titration kamen (sie enthielten 0·2 bis 0·6 g pro Liter), wäre der Einfluss dieser Hydrolyse auf den Endpunkt möglicherweise von Belang. Es ergab sich aber, dass man die Hydrolyse durch Mannitüberschuss so weit zurückdrängen kann, dass sie nicht mehr beim Titrieren stört. Einen viel grösseren Einfluss übt die Kohlensäure der Luft aus, und in den ersten Versuchen sind Fehler bis zu 60 % dadurch begangen worden. Wenn man sie aber aus den Gefässen heraus saugt und ihre Gegenwart vermeidet, so lassen sich Borsäurelösungen von bekanntem Gehalt mit einem Fehler von höchstens 0·3 % titrieren: dabei ist auch in den verdünnten Lösungen der Endpunkt ganz scharf.

Die Konzentration der zu destillierenden Lösungen wurde auch durch Titration mit Barytwasser bei Gegenwart von Mannit ermittelt, nur war das Barytwasser etwas stärker, nämlich $^1/_6$-mol.

Bei jedem Versuch befanden sich zwei Liter der Lösung im Destillierkolben; in manchen Fällen wurde die Lösung, sobald sie die Temperatur des Thermostaten angenommen hatte, destilliert, in anderen dagegen wurde sie einige Tage im Thermostaten bei der Temperatur, bei welcher sie nachher destilliert wurde, stehen gelassen, damit etwaige Hydratgleichgewichte Zeit hatten, sich einzustellen; in beiden Fällen waren die erhaltenen Resultate gleich.

Die durch die Destillation verursachte Änderung der Konzentration der Lösung während der Destillation einer Fraktion war sehr klein, da jede Fraktion nur 10 ccm betrug. Die ersten 30 ccm wurden verworfen, da sie abweichende Resultate zu geben pflegten; dann wurden Fraktionen von etwa 10 ccm gesammelt und titriert. Der Titer war ziemlich konstant und wich höchstens um 3–4 % vom Mittelwert ab. In der Hoffnung diese Abweichung zu vermindern, wurden über fünfzig Destillationen unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt. Es wurde z. B. die Temperatur, die Oberfläche der destillierenden Lösung, das Volum der Dampfphase und die Differenz der Temperaturen des Thermostaten und der siedenden Lösung verändert.

[1]) Vadam, Journ. pharm. chim. (6) **8**, 109. — Jones, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **20**, 212 (1899). [2]) Magnanini, Diese Zeitschr. **6**, 58 (1890).

Fig. 1 giebt ein Bild der zuverlässigsten Resultate wieder, indem als Ordinaten die Konzentration (*c*) des Destillats und als Abscissen die Konzentration (*C*) der destillierenden Lösung aufgetragen wird. Alle Konzentrationen sind in Grammen H_3BO_3 pro Liter ausgedrückt; die Destillation wurde bei 92·8° ausgeführt, und die Temperatur des Thermostaten war 93·8°.

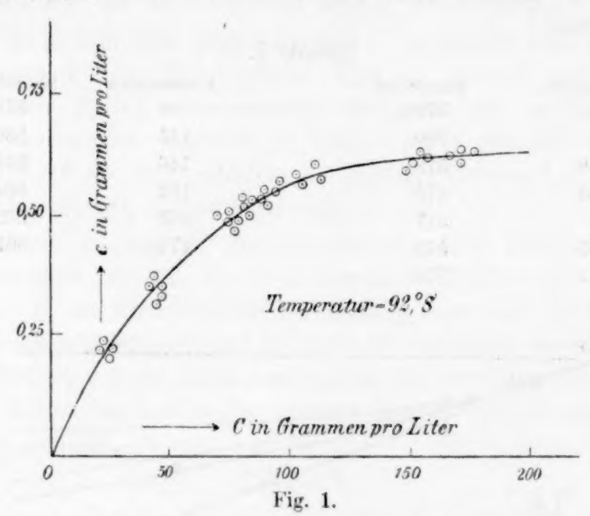


Fig. 1.

Macht man die Annahme, dass nur eins der Hydrate (H_3BO_3, $H_2B_4O_7$, $H_2B_2O_4$)[1]), flüchtig ist, und dass die Konzentration des flüchtigen Hydrats in Dampf nach Nernst[2]) proportional der Konzentration des gleichen Hydrats in der Lösung ist, so kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit entscheiden, welches Hydrat das flüchtige ist. Es geht ohne weiteres aus der Kurve hervor, dass die Konzentration im Dampf langsamer zunimmt als die Konzentration der Lösung. Daraus folgt, dass die Borsäure sich nicht als $H_2B_4O_7$ oder $H_2B_2O_4$ verflüchtigt, denn die prozentischen Anteile dieser Hydrate nehmen mit steigender Konzentration zu, wie aus den Formeln:

$$4H_3BO_3 \rightleftarrows 5H_2O + H_2B_4O_7$$
$$2H_3BO_3 \rightleftarrows 2H_2O + H_2B_2O_4$$

ohne weiteres ersichtlich ist. Der prozentische Anteil an H_3BO_3 nimmt dagegen mit steigender Konzentration ab. Berechnet man aus den Dampfdrucken die Konzentration der H_3BO_3 Molekeln in der Lösung, so ergiebt sich in der That angenäherte Proportionalität zwischen der Konzentration im Dampf und in Lösung.

[1]) Walden, Diese Zeitschr. **1, 548 (1887).** [2]) Theoretische Chemie 2. Aufl. S. 451.

Der Dampfdruck dieser Lösungen wurde am oben erwähnten Manometer beobachtet. Dieses war ein in Quecksilber tauchendes, mit Millimeterskala versehenes Kapillarrohr, und der Druck wurde so reguliert, dass die Temperatur der siedenden Lösung konstant blieb.

Während jeder Destillation wurde das Manometer sowohl als auch ein Barometer mehrere Male abgelesen. Die Zahlen sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.

Konzentration	Dampfdruck	Konzentration	Dampfdruck
21·7	579·5	96	571
23	580	143	566
42·8	578	146	566
42·3	575	152	564
44	577	162	562
67·5	572	172	561
80·7	570		

Fig. 2.

In Fig. 2 sind diese Zahlen als Kurve *AC* in ein Koordinatensystem eingetragen. ***AB*** giebt den Dampfdruck (584 mm) des Wassers bei der Temperatur 92·8° an, und ***AD*** die Dampfdrucklinie, unter der Annahme, dass die Gesamtmenge der Borsäure in der Lösung als H_3BO_3 vorhanden ist. Wie man sieht, ist die beobachtete Dampfdruckerniedrigung kleiner als dieser Annahme entsprechend, und die Abweichung wächst mit wachsender Konzentration. Es hat also in der Lösung irgend eine Änderung stattgefunden, durch welche Molekeln verschwunden sind. Nehmen wir an, dass diese durch eine Gleichung (I oder II) dargestellt wird:

$$4H_3BO_3 \rightleftarrows 5H_2O + H_2B_4O_7 \qquad (I)$$

$$2H_3BO_3 \rightleftarrows 2H_2O + H_2B_2O_4 \qquad (II\,^{1)})$$

dann ist, falls die Reaktion I stattfindet, an Stelle von vier Molekeln eine entstanden; also sind drei verschwunden.

In der Fig. 2 ist die Kurve AE so gezeichnet, dass in jedem Punkt CE gleich $^1/_3\,CD$ wird; CE ist also der Konzentration des gebildeten $H_2B_4O_7$ und BE des unveränderten H_3BO_3 proportional.

Falls die stattfindende Reaktion durch II dargestellt wird, sehen wir, dass für jede Molekel Metaborsäure ($H_2B_2O_4$), welche gebildet wird, zwei Molekeln H_3BO_3 verschwunden sind; also nur im ganzen eine Molekel verschwunden. Machen wir nun in der Kurve AF, CF gleich CD, so wird CF der Konzentration der Metaborsäure und FB der des unveränderten H_3BO_3 proportional sein.

In Tabelle 2 giebt C die Konzentration der Borsäurelösungen, welche destilliert wurden, an — in Grammen H_3BO_3 pro Liter ausgedrückt — C_1 die Konzentration der H_3BO_3 unter der Annahme, dass Reaktion I allein stattfindet, und C_2 unter der Annahme, dass Reaktion II allein stattfindet, c giebt die Konzentration des Destillats, welches diese Lösungen liefern, an, und in den anderen Spalten sind die angegebenen Quotienten gebildet.

Tabelle 2.

C	C_1	C_2	c	$\frac{C}{10\times c}$	$\frac{C_1}{10\times c}$	$\frac{C_2}{10\times c}$
200	102	70	0·63	33	18	11·2
150	93	66	0·60	25	15·5	11
112·5	74·6	57	0·57	20	13	10
100	69·7	55	0·55	18	12·7	10
75	48	45	0·47	16	12·3	9·7
50	43	37	0·38	13	11·4	9·7

Wie man sieht, ist $\frac{C_2}{c\times 10}$ ziemlich konstant, $\frac{C_1}{10\times c}$ nicht ganz so gut, aber beide besser wie $\frac{C}{10\times c}$, so dass wahrscheinlich das Gleichgewicht:

$$2H_3BO_3 \rightleftarrows 2H_2O + H_2B_2O_4$$

und:

$$H_3BO_{3\,\text{gelöst}} \rightleftarrows H_3BO_{3\,\text{Dampf}}$$

vorzugsweise zustandekommt.

Das Konzentrationsverhältnis von H_3BO_3 in Lösung und in Dampf, d. h. die sogenannte Löslichkeit von H_3BO_3-Dampf in Wasser, würde sich dann zu $2{\cdot}2\times 10^5$ berechnen. Falls ein Gleichgewicht nach Glei-

[1]) Walden, Diese Zeitschr. **1**, 548 (1887).

chung I sich einstellt, so sollte der Ausdruck $\frac{[C_{H_3BO_3}]^4}{C_{H_2B_4O_7} \times p^5}$[1] konstant $= k_1$ sein; falls dagegen Gleichung II den Gleichgewichtszustand darstellt, so sollte der Ausdruck $\frac{[C_{H_3BO_3}]^2}{C_{H_2B_2O_4} \times p^2}$ konstant $= k_2$ sein.

In Tabelle 3 sind die ausgerechneten Werte von k_1 und k_2 in willkürlichen Einheiten wiedergegeben.

Tabelle 3.

C	75	100	112·5	150	200
k_1	14	22	27	42	58·5
k_2	34	32	28	24	18·4

Mit wachsender Konzentration steigt k_1, während k_2 sinkt. Es ist daher wahrscheinlich, dass neben dem Gleichgewicht:

$$2\,H_3BO_3 \rightleftarrows 2\,H_2O + H_2B_2O_4$$

auch das Gleichgewicht:

$$4\,H_3BO_3 \rightleftarrows 5\,H_2O + H_2B_4O_7$$

merklich vorhanden ist.

Die Umstände, unter welchen diese Formen der Borsäure sich in einander umwandeln, sind vorläufig nicht bekannt, und bevor die Untersuchung fortgesetzt werden kann, müssen diese, ebensowohl wie einige experimentelle Schwierigkeiten, überwunden werden. Wegen Mangel an Zeit und aus verschiedenen anderen Gründen mussten diese Versuche schon jetzt abgeschlossen werden.

Zum Schluss sei es mir gestattet, Herrn Professor Ostwald, auf dessen Anregung obige Untersuchung unternommen wurde, sowie den Herren Privatdozenten Dr. Luther und Dr. Bredig für den Rat, den sie mir immer gern erteilten, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

[1]) Vergl. Nernst, Theor. Chem. 2. Aufl. S. 450.

Leipzig, Physikal. chem. Institut, März 1901.

Die dauernden Änderungen und die Thermodynamik. VIII.

Von

P. Duhem [1]).

(Mit 1 Figur im Text.)

Die Ungleichung von Clausius und die Hysteresis.

§ 1. In ihrer ursprünglichen Form erstreckt sich die Ungleichung von Clausius nicht auf die Systeme, welche mit dauernden Änderungen behaftet sind.

Bekannt ist folgender Satz von Clausius:

Wenn ein System, dessen absolute Temperatur T in allen Punkten dieselbe ist, einen umkehrbaren Kreisprozess beschreibt, und wenn dQ die Wärmemenge ist, welche von dem System während einer der den Kreisprozess bildenden elementaren Änderungen entwickelt wird, so hat man die Gleichung:

$$\int \frac{dQ}{T} = 0. \tag{1}$$

Wenn der Kreisprozess aber ausführbar und nicht umkehrbar ist, oder auch wenn er zum Teil aus ausführbaren, zum Teil aus umkehrbaren Änderungen gebildet ist, so muss die obige Gleichung durch die Ungleichung:

$$\int \frac{dQ}{T} > 0 \tag{2}$$

ersetzt werden.

Der geschlossene Kreisprozess, dessen Begriff in den obigen Sätzen eine wesentliche Rolle spielt, ist auf folgende Weise definiert: Ist das System ausser durch die Temperatur T durch n-normale Variable α, $\beta, \ldots, \lambda$ bestimmt, so sagt man, dass es einen geschlossenen Kreisprozess beschreibt, wenn es eine Änderung erfährt, welche die Variablen $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, T$ auf ihre anfänglichen Werte wieder zurückführt. Diese

[1]) Übersetzt von G. Bredig.

Definition setzt nichts über die Werte der Geschwindigkeiten, der Beschleunigungen, der Kräfte u. s. w. im Anfangs- und Endzustande fest.

Wenn man das Studium der dauernden Änderungen vornimmt, so ist man natürlich in Versuchung, auch auf solche Änderungen das Axiom von Clausius auszudehnen. Es bedarf aber keiner langen Ausdehnung, um zu bemerken, dass dieses Axiom in seiner ganzen Allgemeinheit und in seiner ursprünglichen Form nicht auf Systeme, welche mit dauernden Änderungen behaftet sind, ausgedehnt werden kann.

Betrachten wir einmal einen isothermen ausführbaren Kreisprozess, d. h. eine Änderung, welche T konstant lässt und $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$ in der Art verändert, dass eine jede dieser Grössen wieder auf ihren Anfangswert zurückkommt. Da dieser Kreisprozess notwendig nicht umkehrbar ist, so werden wir auf ihn die Ungleichung (2) anwenden müssen. Es seien $A, B, \ldots, L$ die zu den Variablen $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$ zugehörigen Kräfte. Nach dem wohlbekannten Satze von J. Moutier wird diese Ungleichung zu:

$$\mathfrak{T}_0 - \mathfrak{T}_1 + \int (A d\alpha + B d\beta + \ldots + L d\lambda) > 0,$$

worin $\mathfrak{T}_0$ und $\mathfrak{T}_1$ die anfängliche und die schliessliche lebendige Kraft des Systems sind. Beschränken wir uns auf die unendlich langsamen Änderungen, so wird sich die Gleichung auf:

$$\int (A d\alpha + B d\beta + \ldots + L d\lambda) > 0 \tag{3}$$

reduzieren. Wir wollen dieselben nun im besonderen auf ein System anwenden, welches ausser durch die Temperatur nur durch eine einzige normale Variable x bestimmt ist. Mit $\mathbf{X}$ wollen wir die zu der Veränderlichen x zugehörige Kraft bezeichnen.

Wenn man bei konstanter Temperatur die Grösse x von einem gewissen Werte x_0 ausgehen lässt, um diese Variable nachher wieder auf denselben Wert zurückzubringen, so wird man die Ungleichung:

$$\int \mathbf{X} dx > 0 \tag{4}$$

haben, wobei sich die Integration über die gesamte betrachtete Änderung erstreckt.

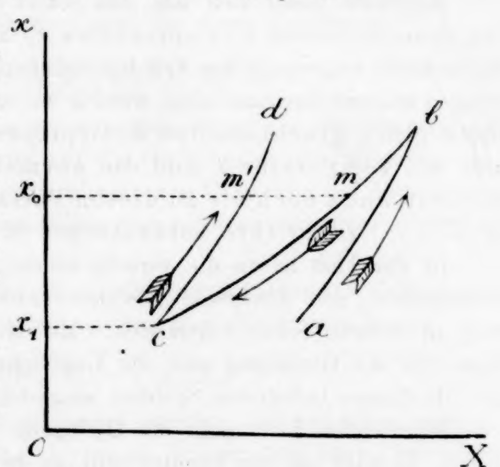
Nun weist aber schon die gewöhnlichste Erfahrung eine Menge von dauernden Änderungen auf, wo diese Ungleichung offenbar falsch ist.

Wir wollen zwei rechtwinkelige Koordinatenaxen nehmen (s. Fig.). Die Werte der Kraft $\mathbf{X}$ wollen wir als Abscissen und die Werte der Variablen x als Ordinaten auftragen. $\mathbf{X}$ sei im Verlaufe des nun zu beschreibenden isothermen Versuches stets positiv.

Wir lassen $\mathbf{X}$ wachsen. Gleichzeitig nimmt x zu, und der dar-

stellende Punkt beschreibt die Linie ab, welche von links nach rechts ansteigt.

Wenn der darstellende Punkt in b angelangt ist, lassen wir X abnehmen. Gleichzeitig nimmt x ab, aber der absolute Wert seiner Änderung ist bei gleicher Änderung von X kleiner als längs der Linie ab. Die Bahn bc des darstellenden Punktes senkt sich von rechts nach links und bleibt in ihrem ganzen Verlaufe links von der Bahn ab. Wir verfolgen sie bis zum Punkte c, wo x den Wert x_1 hat.



Wir lassen X von neuem wachsen. Auch x beginnt wieder zu wachsen, und seine Änderungen sind schneller als längs der Linie bc. Der darstellende Punkt beschreibt die Linie cd, welche von links nach rechts ansteigt und links von der Linie bc bleibt.

Die experimentellen Untersuchungen über die dauernden Änderungen, mag es sich nun um dauernde elektrische Formänderungen oder um magnetische Hysteresis handeln, liefern uns eine Menge von Beobachtungen, welche eine Bahn von der eben beschriebenen Anordnung darstellen kann.

Nun liefert uns eine solche Bahn unmittelbar einen geschlossenen Kreisprozess, für welchen die Ungleichung (4) falsch ist.

Auf den beiden Linien bc und cd nehmen wir zwei Punkte m und m' mit derselben Ordinate x_0. Wir unterziehen das System einer isothermen Änderung, längs welcher der darstellende Punkt den Weg mcm' beschreibt. Diese Änderung ist ein geschlossener Kreisprozess, da die Temperatur y unveränderlich bleibt, und die Variable x, die vom Werte x_0 ausgegangen ist, auf denselben Wert x_0 zurückkommt.

Nun hat man für diese Änderung:

$$\int X dx = - \text{Fläche } m c x_1 x_0 m + \text{Fläche } c m' x_0 x_1 c$$
$$= - \text{Fläche } m c m' m$$

$\int X dx$ ist also sicher negativ im Gegensatz zu der Ungleichung (4).

Man sieht also, dass die Ungleichung von Clausius in ihrer ersten Form sich nicht auf die Systeme erstrecken kann, welche mit dauernden Änderungen behaftet sind.

§ 2. Die Form der Ausdehnung der Clausiusschen Ungleichung, welche ich vorgeschlagen hatte, kann nicht in ihrer ganzen Allgemeinheit angenommen werden.

Natürlich bietet sich uns nun sofort der Gedanke, die Definition des geschlossenen Kreisprozesses zu ändern. Indem wir uns der Einfachheit wegen auf den Fall beschränken, wo die untersuchten Änderungen äusserst langsame sind, werden wir sagen, dass eine Änderung dann einen geschlossenen Kreisprozess bildet, wenn sie nicht nur die Temperatur T und die normalen Variablen $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$, sondern auch noch die zu diesen Variablen zugehörigen Kräfte $A, B, \ldots, L$ auf ihre anfänglichen Werte zurückführt.

In der That haben die verschiedenen Autoren, die die Hysteresis behandelten, den Ausdruck „geschlossener Kreisprozess" gewöhnlich in diesem Sinne verstanden. Mit Hilfe dieser neuen Definition habe ich die Gleichung und die Ungleichung von Clausius auf die mit Hysteresis behafteten Systeme auszudehnen versucht[1]).

Wir wollen hier nicht die Darlegung dieser Ausdehnung wiederholen. Es wird uns ein leichtes sein, zu beweisen, dass sie in gewissen Fällen zu Ergebnissen führt, welche der Theorie der Hysteresis selbst widersprechen, auf welche wir sie gerade anwenden wollten.

Wir wollen noch ein System betrachten, welches durch eine einzige normale Variable x ausser der Temperatur bestimmt ist.

Dem inneren Potential $\mathfrak{F}(x, T)$ des Systems kann man ein scheinbares inneres Potential $F(x, T)$ entsprechen lassen, welches mit dem ersteren durch eine Beziehung von der Form:

$$F(x, T) = \mathfrak{F}(x, T) + T\psi(x) \tag{5}$$

verknüpft ist.

Mit diesem Potential ist die innere Energie des Systems durch die Beziehung:

$$E\,U(x, T) = F(x, T) - T\frac{\partial F(x, T)}{\partial T} \tag{6}$$

verbunden. Ausserdem ist eine scheinbare Entropie gegeben durch

---

[1]) Sur les déformations permanentes et l'hystérèsis; 3. Mémoire: Théorie générale des modifications permanentes §§ 8, 9 und 10 (Mémoires in 4° de l'Académie de Belgique t. LIV. 1897). — Diese Zeitschrift **22**, 565—570 (1897); **23**, 517—550 (1897); **33**, 665—671 (190?).

die Formel:

$$ES(x, T) = -\frac{\partial F(x, T)}{\partial T}. \tag{7}$$

Die Gleichung, welche einen natürlichen Zustand bezeichnet, lässt sich also unter die Form:

$$X - \frac{\partial F(x, T)}{\partial x} = 0 \tag{8}$$

bringen. Wenn man eine pseudoreversible Änderung betrachtet, d. h. eine ausführbare Änderung von der Art, dass die Gleichung (8) stets unendlich nahe erfüllt ist, so wird man für diese Änderung:

$$\int \frac{dQ}{T} + S(x_1, T_1) - S(x_0, T_0) = 0 \tag{9}$$

haben. Alle die Folgerungen ergeben sich einzig aus der Ausdehnung der Gleichung von Clausius auf die pseudoreversiblen Kreisprozesse.

Die Ausdehnung der Ungleichung von Clausius auf die anderen ausführbaren Kreisprozesse ausser den pseudoreversiblen führt zu folgendem anderen Ergebnis:

Für jede ausführbare, unendlich langsame Änderung, welche weder pseudoreversibel, noch umkehrbar ist, hat man die Ungleichung:

$$\int \frac{dQ}{T} + S(x_1, T_1) - S(x_0, T_0) > 0. \tag{10}$$

Es ist diese letzte Schlussfolgerung, welche, wie wir sehen werden, sich nicht mit der Theorie der Hysteresis vereinbaren lässt. Bei einer unendlich langsamen Änderung (und nur solche werden hier allein untersucht) hat man nämlich:

$$EdQ = -EdQ + Xdx.$$

Wenn nun die betrachtete Änderung isotherm ist, so wird nun die Ungleichung (10):

$$\int Xdx + E[U(T, x_0) - TS(T, x_0)] \\ - E[U(T, x_1) - TS(T, x_1)] > 0$$

werden, oder auch gemäss den Gleichungen (6) und (7):

$$\int \left[X - \frac{\partial F(x, T)}{\partial x}\right] dx > 0. \tag{11}$$

Auf einer bestimmten Seite der natürlichen Zustandsfläche, welche durch die Gleichung (8) definiert ist, hat $\left[X - \frac{\partial F(x, T)}{\partial x}\right]$ ein konstantes Vorzeichen. Dies müsste daher auch mit dx der Fall sein.

Auf einer bestimmten Seite der natürlichen Zustandsfläche würden also alle isothermen ausführbaren Änderungen die Grösse x stets in demselben Sinne sich ändern lassen. Alle Isothermen wären also aufsteigende Linien, oder auch alle Isothermen wären absteigende Linien.

Dagegen setzt die von uns entwickelte Theorie der Hysteresis voraus, dass man auf jeder der beiden Seiten der natürlichen Zustandsfläche aufsteigende ($dx > 0$) und absteigende ($dx < 0$) Isothermen nebeneinander beobachten kann.

Wenn man also die von mir gegebene Theorie der dauernden Änderungen annimmt, so kann man die Ungleichung von Clausius auf diese Änderungen nicht mit so viel Allgemeinheit ausdehnen, wie ich es bisher gethan hatte.

§ 3. In welchen Fällen kann man die Ungleichung von Clausius auf die dauernden Änderungen ausdehnen?

Man befindet sich also in folgendem Dilemma:

Entweder verzichtet man auf die von mir vorgeschlagene Theorie der dauernden Änderungen,

oder man schränkt die Ausdehnung der Ungleichung von Clausius auf diese Änderungen enger ein, als ich es bisher gethan habe.

Nun haben wir im § 1 gesehen, dass die gewöhnlichsten Beobachtungen über die dauernden Änderungen sich nicht mit der ursprünglichen Form der Ungleichung von Clausius vereinbaren lassen. Um diese Ungleichung auf die dauernden Änderungen anzuwenden, mussten schon alle Autoren den Bereich derselben einschränken, indem sie die Definition eines geschlossenen Kreisprozesses enger machten. Sie mussten einem solchen Kreisprozess die Bedingung auferlegen, dass er nicht nur das System auf seinen anfänglichen Zustand zurückbringt, sondern auch noch die äusseren Kräfte auf ihren anfänglichen Wert zurückführt.

Von dem Augenblicke an, wo für den Satz von Clausius eine Einschränkung nötig ist, brauchen wir uns nicht zu wundern, dass die erste Einschränkung, welche sich den Theoretikern zeigte, sich noch als zu weit erweist und noch enger gezogen werden muss.

Bei der Analyse dessen, was ich über die dauernden Änderungen gesagt habe, erkennen wir zunächst, dass man die Ausdehnung der Gleichung von Clausius auf die pseudoreversibeln Änderungen beibehalten kann. Für eine pseudoreversible Änderung, welche im Raume der natürlichen Zustände beschrieben wird, bringt die Rückkehr des Systems in seinen Anfangszustand, d. h. die Rückkehr der Variablen $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, T$ zu ihren anfänglichen Werten auch die Rückkehr der äusseren Kräfte $A, B, \ldots, L$ zu ihren anfänglichen Werten mit sich. Die Definition des geschlossenen Kreisprozesses nach § 1 und die Definition des geschlossenen Kreisprozesses nach § 2 werden identisch.

wenn es sich um pseudoreversible Kreisprozesse handelt. Auf diese lässt sich die Gleichung von Clausius in ihrer ersten Form anwenden.

Aus dieser Anwendung ergiebt sich, wie ich gezeigt habe, die Existenz des scheinbaren inneren Potentials:

$$F(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, T),$$

der scheinbaren Entropie und der verschiedenen Gleichungen, zu welchen diese Funktionen gehören. Alle diese Gleichungen werden also erhalten bleiben.

Die isobaren Änderungen sind die, für welche:

$$A = \text{konst.},\ B = \text{konst.},\ \ldots,\ L = \text{konst.}$$

Für diese Änderungen fallen die beiden Definitionen des geschlossenen Kreisprozesses zusammen.

Bei meinen Untersuchungen über die dauernden Änderungen habe ich die Ungleichung von Clausius oft auf die isobaren Kreisprozesse angewendet. Da diese Anwendung uns zu keinem Widerspruche geführt hat, so werden wir sie beibehalten. Wir werden also annehmen, dass die Ungleichung von Clausius in ihrer ersten Form sich auf die ausführbaren, isobaren Kreisprozesse anwenden lässt.

Ebenso habe ich in meinen Untersuchungen einen häufigen Gebrauch der Ungleichung von Clausius beim Studium der isothermen Änderungen gemacht. Um aber die in § 1 angegebenen Unmöglichkeiten zu vermeiden, zu welchen man gelangt wäre, wenn man die erste Definition des geschlossenen Kreisprozesses beibehielte, brachten wir nun also an dieser Definition die im § 2 angegebene Einschränkung an. Es giebt nun keinen Einwand, alles zu behalten, was ich in dieser Hinsicht gesagt habe. Wir werden also annehmen, dass sich die Ungleichung von Clausius auf einen isothermen ausführbaren Kreisprozess anwenden lässt, vorausgesetzt, dass derselbe nicht allein das System auf seinen Anfangszustand zurückbringt, sondern auch die äusseren Kräfte auf ihren anfänglichen Wert zurückführt.

Wir werden die Ausdehnung der Ungleichung von Clausius auf diese beiden Fälle beschränken; wir werden so dem von mir angegebenen Widerspruche entgehen. Die auf eine beliebige ausführbare Änderung bezügliche Ungleichung:

$$\int \frac{dQ}{T} + S\left(\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1, T_1\right) - S\left(\alpha_0, \beta_0, \ldots, \lambda_0, T_0\right) > 0, \quad (12)$$

von derdie Ungleichung (10) ein besonderer Fall ist, ergiebt sich nämlich

aus der Anwendung der Ungleichung von Clausius auf einen Kreisprozess, der weder isotherm, noch isobar ist.

Es zeigt sich jetzt jeder Widersprrch vermieden, und wir behalten gleichwohl fast alles bei, was wir aus der Ausdehnung der Ungleichung von Clausius auf die dauernden Änderungen abgeleitet hatten.

Nur die Gleichung (12) wird verworfen.

Nun war uns eine einzige Folgerung aus der Gleichung (12) nützlich: Wir wollen ein System betrachten, das unveränderlichen äusseren Kräften $A, B, \ldots, L$, und einer unveränderlichen Temperatur T unterworfen sei. Wir setzen:

$$\Phi(\alpha, \beta, \ldots, \lambda) = F(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, T) - A\alpha - B\beta - \cdots - L\lambda. \quad (13)$$

Setzen wir die Derivierten dieser Funktion nach $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$ gleich Null, so finden wir die Gleichungen:

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha} - A = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial \beta} - B = 0, \cdots, \quad \frac{\partial F}{\partial \lambda} - L = 0,$$

welche ausdrücken, dass das System im natürlichen Zustande ist, welcher den äusseren Kräften $A, B, \ldots, L$ und der Temperatur T entspricht.

Durch Anwendung der Ungleichung (12) zeigte ich nun, dass ein solcher natürlicher Zustand notwendig stabil ist, wenn in ihm die Funktion $\Phi(\alpha, \beta, \ldots, \lambda)$ ein Minimum ist. Indem ich nun diesen Satz durch Hypothese vervollständigte, nahm ich für die Beständigkeit eines natürlichen Zustandes bei unveränderlicher Temperatur T und unveränderlichen Kräften $A, B, \ldots, L$ als notwendige und hinreichende Bedingung die an, dass in ihm $\Phi(\alpha, \beta, \ldots, \lambda)$ ein Minimum sei.

Der Beweis des zweiten Teiles dieses Satzes kann nicht mehr erhalten bleiben. Aber nichts hindert uns, den Satz selbst beizubehalten, und zwar in Form einer Annahme, welche wir auf folgende Weise aussprechen werden:

Wir denken uns ein System bei einer Temperatur und unter äusseren Kräften, welche innerhalb sehr kleiner Grössen um die konstanten Werte $T, A, B, \ldots L$ herumschwanken. Damit der natürliche Zustand $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$, der sich auf die Temperatur T und die Kräfte $A, B, \ldots, L$ bezieht, ein stabiler sei, ist es notwendig und hinreichend, dass die Funktion $\Phi(\alpha, \beta, \ldots, \lambda)$ in ihm ein Minimum ist.

Übrigens fehlt es nicht an Gründen, welche uns zur Aufstellung dieser Hypothese führen.

Man wird z. B. hierzu geführt, wenn man ein System, welches mit

Hysteresis behaftet, aber immer in einem dem natürlichen nahen Zustande ist, und welches ein scheinbares Potential F hat, vergleicht mit einem Systeme ohne Hysteresis, welches dieselbe Funktion F als inneres Potential hat. Die schon bezüglich der Gleichungen gerechtfertigte Analogie erstreckt sich dann auch auf die Ungleichungen.

Man wird ferner hierzu geführt, wenn man will, dass eine unter nahezu konstanten Kräften und bei nahezu konstanter Temperatur vollzogene Änderung in einem mit Hysteresis behafteten Systeme eine Abnahme des scheinbaren Potentials Φ unter konstanten Kräften mit sich bringt, ebenso dass in einem Systeme ohne Hysteresis, aber mit Reibung eine bei konstanter Temperatur und unter konstanten Kräften vollzogene Änderung eine Abnahme des Potentials unter konstanten Kräften mit sich bringt.

So verschwindet der Widerspruch, in welchen uns eine zu weite Ausdehnung der Ungleichung von Clausius verwickelte, ohne dass eine der nützlichen Folgerungen, welche aus dieser Ungleichung gezogen werden, hinfällig wird.

Bordeaux, 26. Februar 1901.

Druckfehlerberichtigung zu dieser Abhandlung:

Seite 92, Zeile 6 v. o. lies Überlegung statt Ausdehnung.
Seite 93, Zeile 22 v. o. lies elastische statt elektrische.
Seite 93, Zeile 3 v. u. lies $mcm'm$ statt $mcm'm'$.

Die Verflüssigung des Wasserstoffs.

Von

Morris W. Travers[1]).

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Bemerkung von Prof. Ramsay. — Im Verlaufe unserer Untersuchungen über die Gase unserer Atmosphäre stellte es sich heraus, dass das einzige Mittel, Neon rein von dem beigemischten Helium zu bekommen, darin bestand, das Gemisch der beiden Gase durch flüssigen Wasserstoff auf seinen Siedepunkt bei Atmosphärendruck abzukühlen. Um diese Trennung zu bewirken, unternahm es Dr. Travers, einen Apparat anzugeben und herzustellen, der eine genügende Menge flüssigen Wasserstoff erzeugen konnte; und der folgende Bericht über seine Versuche zeigt, wie sich seine Hoffnungen erfüllten.)

Die hier beschriebenen Versuche wurden einzig zu dem Zwecke ausgeführt, den Prof. Ramsay in der einführenden Bemerkung angiebt. Die Verflüssigung des Wasserstoffs ist schon ausgeführt worden, und meine Versuche unterscheiden sich weder im Prinzip, noch in den Folgerungen von den Dewarschen. Da sie jedoch zeigen, dass die Erzeugung flüssigen Wasserstoffs weder so schwierig, noch so teuer ist, als man erwarten könnte, habe ich mich für ihre Veröffentlichung entschieden.

Ohne auf Streitfragen einzugehen, will ich die Geschichte des Gegenstandes kurz angeben. Im Jahre 1884 zeigte Wroblewski[2]), dass wenn man Wasserstoff, der in einer auf die Temperatur des flüssigen Sauerstoffs abgekühlten Glaskapillare komprimiert wird, sich von 100 Atmosphären auf eine Atmosphäre ausdehnen lässt, plötzlich eine Art Nebel oder feiner Regen in der Röhre auftritt, durch welchen bewiesen wird, dass eine teilweise Verflüssigung des eingeschlossenen Gases stattgefunden hatte. Im Jahre 1895 bestätigte Olszewski[3]) diese Versuche und wiederholte sie in grösserem Umfange. Indem er zuerst eine

[1]) Aus den Transactions der Londoner Physical Society, mitgeteilt vom Verfasser, übersetzt von E. Brauer. [2]) Compt. rend. **102**, 979 (1884).

[3]) Phil. Mag. (5) **11**, 202 (1895).

Glasröhre von 7 mm Durchmesser und später einen mit Glas ausgelegten Stahlcylinder benutzte, aus dem das Gas durch einen Hahn entweichen konnte, fand er, dass der Wasserstoff lange genug flüssig blieb, um seine Temperatur mit Hilfe einer Platindrahtspule, die in den Apparat eingelassen war, messen zu können.

Bei diesen Versuchen leistet das Gas, welches in der Glasröhre oder in dem Cylinder zurückbleibt, Arbeit an demjenigen Teile von ihm, der unter Überwindung der Reibung im Hahne entweicht, wobei die erzeugte Wärme von dem Gase fortgeführt wird. Wäre der Vorgang wirklich adiabatisch, so könnte der Temperaturabfall im Inneren des Apparates angenähert nach folgender Formel berechnet werden:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{k-1}{k}},$$

worin p_1 und p_2 den Anfangs- und Enddruck, T_1 und T_2 die Anfangs- und Endtemperatur, und k das Verhältnis der spezifischen Wärmen ist. Das Misslingen der Versuche, eine grössere Menge Flüssigkeit zu erhalten, ist hauptsächlich auf den grossen Unterschied in den Wärmekapazitäten des Gases und des Gefässes, in welches das Gas gepresst wird, zurückzuführen.

Lord Rayleigh und Kamerlingh Onnes haben unabhängig voneinander sich gedacht, dass man Wasserstoff verflüssigen könnte, wenn man das Gas einen Wärmemotor treiben und dadurch Arbeit leisten liesse. Bei der Maschine von Onnes muss der Cylinder aus einem nichtleitenden Stoffe von niedriger spezifischer Wärme konstruiert und in einem isolierten Raume eingeschlossen werden; eine lange Kolbenstange überträgt die Energie des Systems auf einen Mechanismus, der sich ausserhalb des Apparates befindet. Aus dem Cylinder würde eine Mischung von Flüssigkeit und gesättigtem Dampfe entweichen, und dies vermehrt die Schwierigkeit noch mehr, die ohnehin beim Aufbau dieser Maschine vorhanden sind.

Lord Rayleighs Plan, in ähnlicher Weise eine Turbine zu verwenden, würde schon leichter zu verwirklichen sein.

Durch beide Prozesse würde es möglich sein, falls sie adiabatisch geleitet würden, ein ideales Gas zu verflüssigen; wir kommen jetzt zu einer Methode, die nur auf solche Gase angewandt werden kann, welche unvollkommen sind und von dem einfachen Gasgesetze abweichen.

Bei einem „vollkommenen“ Gase können wir schreiben:

$$p_1 v_1 = p_2 v_2,$$

wo pv die Gesamtenergie des Systems darstellt. Lässt man ein solches Gas sich ausdehnen, entweder ohne Arbeit zu leisten oder mit Arbeits-

leistung in solcher Weise, dass alle erzeugte Wärme von dem Gase absorbiert wird, dann wird keine Temperaturänderung in dem Systeme auftreten. Diese Bedingungen würden teilweise verwirklicht werden, wenn man das Gas durch eine weite Öffnung in einen leeren Raum treten liesse, wie das in Gay-Lussacs Versuch der Fall ist, oder indem man es durch einen Pfropfen presst, der so konstruiert ist, dass die Geschwindigkeit des austretenden Gases ein Minimum wird. Die letztere Methode wurde von Joule und Lord Kelvin benutzt, und die Ergebnisse ihrer Versuche legen dar, dass für alle bekannten Gase die Gleichung in folgender Form geschrieben werden muss:

$$p_1 v_1 = p_2 v_2 + Q,$$

worin Q der Betrag an Arbeit ist, der bei der Umwandlung innerer Arbeit absorbiert oder erzeugt wird. Bei diesen Versuchen wurde Gas durch eine Pumpe zusammengepresst und entwich dann konstanten Druckes und konstanter Temperatur durch einen Pfropfen von Seidenfasern. Die an dem Gase von der Pumpe geleistete Arbeit und erzeugte Wärme $(pv + Q)$ wurde beim Durchgehen durch eine in Wasser getauchte Spirale fortgenommen. Auf dem ganzen Wege bis zum Pfropfen bewegte sich das Gas in einem stetigen Strome, ohne Arbeit zu leisten. In dem Pfropfen selbst wurde gegen die Reibung Arbeit geleistet, und die erzeugte Wärme wurde durch das Gas wieder absorbiert, so dass eine etwa auftretende Temperaturänderung einzig als die Folge der Umwandlung innerer Arbeit angesehen werden konnte. Würde man das Gas durch ein Ventil entweichen lassen anstatt durch den Pfropfen, so kann auch bei einem vollkommenen Gase nahe bei dem Ventile ein Sinken der Temperatur eintreten, weil sich molekulare Energie in kinetische Energie umwandelt: die Wirkung würde jedoch rein örtlich sein, und sie würde verschwinden, wenn die Geschwindigkeit des Stromes auf die Bildung von Wirbeln zurückginge. Die Versuchsergebnisse von Joule und Lord Kelvin und von anderen Forschern in der neueren Zeit zeigen, dass bei den gewöhnlichen Gasen auf freie Expansion ein Temperaturabfall folgt. Bei Wasserstoff jedoch und wahrscheinlich auch bei Helium steigt die Temperatur; diese Gase sind, um Regnaults Ausdruck zu gebrauchen, „plus que parfait".

Es wurde zuerst von Hampson in England und Linde in Deutschland vermutet, dass das Prinzip der freien Expansion auf die Verflüssigung der Luft angewendet werden könnte. Bei dem von Hampson und Linde benutzten Vorgange fliesst die komprimierte Luft durch eine gewundene kupferne Röhre und kühlt sich dann dadurch ab, dass sie sich in einem Ventile entspannt. Das entspannte Gas geht an der

Aussenseite der Kupferspirale zurück, wobei es die Geschwindigkeit, die es erhalten haben mag, wieder verliert, indem es Wirbel bildet, so dass also irgend eine von aussen geleistete Arbeit in der Bildung von Wärme aufgeht, welche unmittelbar von dem Gase absorbiert wird. Die thatsächliche Abkühlung ist das Ergebnis der Arbeit, die gegen innere Kräfte allein geleistet wird; und da die Temperatur des entspannten Gases niedriger ist als die des gewundenen Rohres, so wird dieses mit dem darin befindlichen komprimierten Gase abgekühlt.

In den letzten zwei Jahren hat Dewar gezeigt, dass bei einer Temperatur von ungefähr -200^{0} Wasserstoff sich ebenfalls wie ein unvollkommenes Gas verhält und sich abkühlt, wenn man es sich frei entspannen lässt. Seine Versuche[1]) führten ihn dazu, diese Entdeckung auf die Verflüssigung von Wasserstoff in grösserer Menge anzuwenden; und das ist ihm denn auch gelungen. Die Einzelheiten der angewandten Methode sind jedoch noch nicht veröffentlicht worden.

Da mit Rücksicht auf den Gegenstand noch ziemliche Verwirrung herrscht, mag es geeignet sein, hier noch einmal auseinander zu setzen, dass zwischen den Vorgängen, die von Olszewski und Dewar angewendet wurden, ein wesentlicher Unterschied besteht. In dem Apparate von Dewar kühlt sich das Gas in dem gewundenen Rohre nicht infolge einer Umwandlung von Arbeit ab; dies geschieht nur bei der Pumpe; das Gas fliesst in stetigem Strome durch das Rohr hin und überträgt den Druck auf die Entspannungsstelle. Die Abkühlung muss ganz auf Rechnung der Umwandlung innerer Arbeit gesetzt werden, die mit der Volumänderung verbunden ist. Bei Olszewskis Versuchen wird der Druck im Cylinder aufgehoben, und es wird durch das darin befindliche Gas Arbeit geleistet.

Die Temperatur, bei welcher der Joule-Thomson-Effekt beim Wasserstoff sein Vorzeichen ändert, muss erst noch bestimmt werden; wahrscheinlich liegt sie sehr tief.

Ich gehe jetzt dazu über, meine eigenen Versuche zu beschreiben. Bei einem vorläufigen Versuche wurde das Gas unter einem Drucke von 200 Atmosphären auf -80^{0} abgekühlt, indem es durch ein gewundenes Rohr geleitet wurde, welches in ein Gemisch von Kohlendioxyd und Alkohol getaucht war, und dann in einem Hampson-Luftverflüssiger, dessen Windungen vorher auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt worden, zur Entspannung gebracht. Unter diesen Bedingungen schien aber keine Abkühlung einzutreten, so dass man schliessen

[1]) Chem. News, März 1900.

kann, dass Wasserstoff bei der Temperatur von — 80° noch ein vollkommenes Gas ist.

Es wurden vier Versuche nötig, Wasserstoff zu verflüssigen, ehe es gelang, einen Apparat zu bauen, der befriedigende Ergebnisse lieferte. Ich werde diese Versuche, welche mich während dreier Monate beschäftigten, nicht beschreiben; es genügt die Angabe, dass der Wasserstoff, wie sich herausstellte, bis zu sehr niedrigen Temperaturen herab ein vollkommenes Gas bleibt.

Der Aufbau des schliesslich angewandten Apparates ist durch Fig. 2 dargestellt; Fig. 1 giebt die Anordnung aller Apparate (Kompressor u. s. w.) an.

Der Wasserstoff, der aus dem Kompressor unter einem Drucke von 200 Atmosphären ankommt, geht zunächt durch die Rohrspule *A*, welche durch ein Gemisch von festem Kohlendioxyd und Alkohol auf — 80° abgekühlt wird. Er gelangt dann in die Rohrspule der Abteilung *B*, welche während des Versuches ununterbrochen mit flüssiger Luft angefüllt bleibt. Das Ende dieser Spule führt in die Abteilung *C*, welche geschlossen ist und durch das Rohr *ff* mit einer Saugpumpe in Verbindung steht; aus *B* nach *C* fliesst fortwährend flüssige Luft durch ein Nadelventil, das durch den Griff *b* bethätigt wird; indem diese unter einem Drucke von 100 mm Quecksilber siedet, erniedrigt sich die Temperatur auf — 200°. Von hier gelangt das Gas in die Regeneratorspule *D*, die sich in dem Vakuumgefässe *H* befindet; bei *E* entspannt es sich und geht nach oben durch die Zwischenräume der Rohrwindungen und den ringförmigen Raum *F*, der die Abteilungen *B* und *C* umgiebt, zu dem Auslass *G*, von wo es durch *w* und *R* und den Hahn *i* zu dem Hauptergänzungsrohr *N* gelangt. Die Flüssigkeit, welche sich vom Gase abtrennt, sammelt sich schliesslich im Vakuumgefässe *K*, das leicht herausgenommen werden kann.

Beim Aufbau des Apparates wurde die Spule *DD* um die dünne Stahlröhre *c* gewickelt, welche den Ventilstab enthält. Der letztere ist mit seinem unteren Ende in einen durchlochten Messingcylinder geschraubt, der an das Ende von *c* gelötet ist und die Entspannungsöffnungen enthält. Durch Drehen des Handrades *a* kann die Weite des ringförmigen Raumes zwischen dem Entspannungsrohre und dem Ende der Ventilstange genau eingestellt und der Gasstrom geregelt werden. Dieses Ventil wurde für mich von der Brin's Oxygen Company nach einem Patente des Herrn Dr. Hampson hergestellt, der es zuerst in seinem Apparate zur Verflüssigung von Luft verwendet hat. Die Benutzung dieser Ventilform bedingte den Erfolg meines Unternehmens;

denn unähnlich dem feinen Lochventil wird es von Verunreinigungen, die sich aus dem mit Schwefelsäure und dem Zink des Handels erhaltenen Wasserstoffe ausscheiden, nicht beengt. Die Spule selbst be-

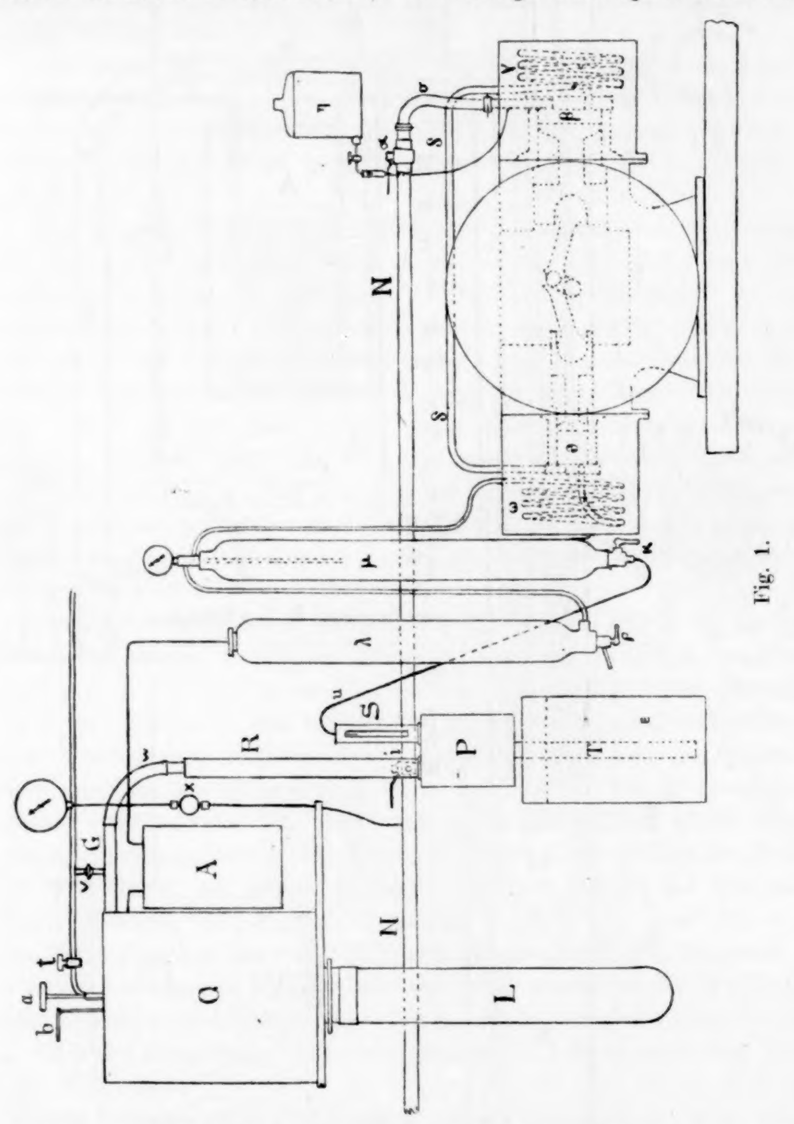


Fig. 1.

stand aus einer 25 m langen, gezogenen, kupfernen Röhre von 12 mm innerem und 3·5 mm äusserem Durchmesser; beim Aufwinden wurde darauf geachtet, dass die Spiralen abwechselnd von dem Rohre in der

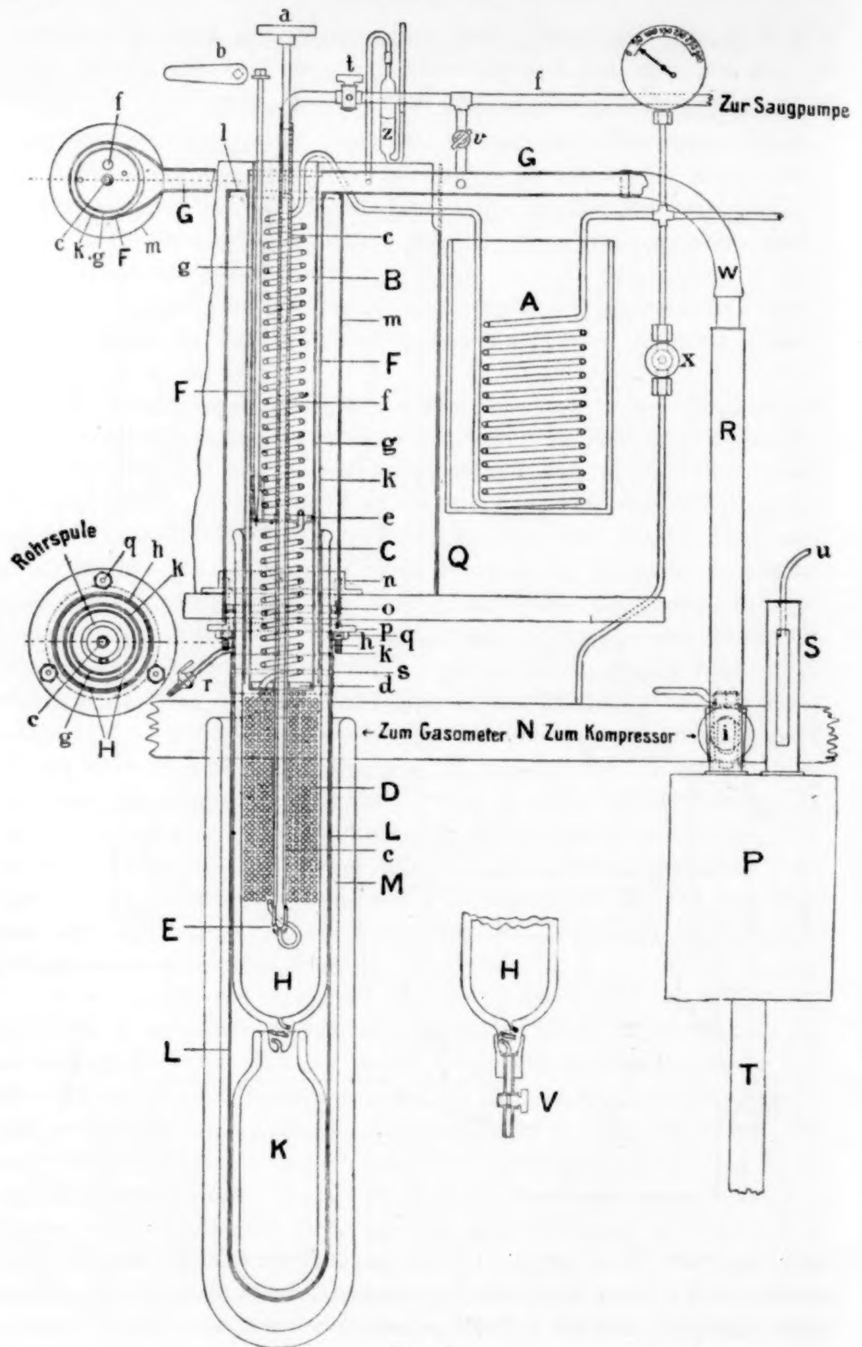

a
b
t
f
Zur Saugpumpe
z
v
G
l
c
B
m
F
f
g
k
e
C
n
o
p
q
h
s
d
A
w
x
R
Q
Rohrspule
H
r
u
S
← Zum Gasometer N Zum Kompressor →
i
D
L
M
E
H
K
V
P
T

Fig. 2.

Mitte weg und nach ihm hin liefen, und dass der äussere Durchmesser überall gleichmässig 7 cm wurde. Die Röhren wurden sorgfältig mit Hohlräumen durchschossen und mit Lot befestigt, sobald eine Lage gewunden worden war.

Die Länge der Regeneratorspule *D* betrug 18 cm; und es muss hier bemerkt werden, dass bei dem Fehlen jeder quantitativen Kenntnis über das Verhalten des Wasserstoffs bei niedrigen Temperaturen diese Dimensionen aufs geratewohl gewählt wurden; wie es sich herausstellte, genügten sie aber.

Der nächste Schritt beim Aufbau des Apparates war, die beiden mit Flanschen versehenen Platten *d* und *e*, die den Boden und den Deckel der Abteilung *B* bilden, an der Röhre *c* zu befestigen. Durch beide Platten führen die Spulenden; ferner ist *e* mit je einem Loch versehen für die Leitung der Saugpumpe *f* und für den Durchlass der flüssigen Luft, der durch den Stab *b* bethätigt wird; dieser letztere ist durch einen auf der oberen Seite von *e* befestigten Messingblock geschraubt, so dass durch eine Drehung von *b* die konische Spitze das Loch in der Platte auf einen grösseren oder kleineren Betrag verschliesst. Alle diese Verbindungen wurden mit Hartlot hergestellt; die Röhre *g*, welche sehr genau über *d* und *e* passte, wurde in ihrer Lage mit Weichlot festgehalten.

Damit der Wasserstoff nach seinem Durchgange durch die Spulen entweichen könnte, wurde ein Messingrohr *k* von demselben äusseren Durchmesser wie die Spule *D* oben bei *g* mit Hilfe einer Fassung, welche mit beiden Röhren verlötet wurde, angebracht und unten durch angelötete Stäbchen gestützt. Der so gebildete ringförmige Hohlraum *F* stand mit dem Ausführungsrohre *G* in Verbindung, wie in der Fig. 2 sichtbar ist; das kalte Gas, das durch *F* hindurchströmt, bildet einen ausgezeichneten Isolator für die Kammern *B* und *C* mit der flüssigen Luft.

Zum Halten des ganzen Apparates und zum Schutze des Vakuumkessels *H* wurde eine Fassung *l* mit der Röhre *k* und einer Röhre *m* von 10 cm Durchmesser verlötet, welche ihrerseits mit dem Flanschen *n* in einem Loche eines Konsols sass, das selbst wieder an der Wand des Kompressorraumes befestigt war. Der Raum zwischen *m* und *k* sowohl als auch der Raum unter dem einhüllenden Cylinder *Q* wurde mit Tierwolle vollgepackt.

Das Vakuumgefäss *H* hat einen solchen Durchmesser, dass, wenn die Spule *B* und die Röhre *K* mit einer einfachen Lage Flanell umwickelt werden, sie genau darüber passt. Zur Abdichtung wurde ein Gummiring, der den Raum zwischen dem Vakuumgefässe und der Innen-

wand von *m* ausfüllte, zwischen einem Messingringe *o* und dem Einsatzstück *p* zusammengepresst. Der Ring *o* wird von drei kurz vorspringenden Nasen an der Innenseite von *m* festgehalten; der Druckeinsatz *p* wird durch drei Schraubenstifte mit Muttern *q* hineingepresst, deren Köpfe in dem Flanschen *n* befestigt sind.

Ist das Druckstück in seiner richtigen Lage, kann Gas oder Flüssigkeit aus dem Apparate nur durch die Röhre *G* oder durch die Öffnung im Boden des Vakuumgefässes *H* entweichen. Natürlich soll durch die letztere Öffnung der flüssige Wasserstoff abgelassen werden, und da es ganz unmöglich ist, für diesen Zweck einen Absperrhahn anzuwenden, so wurde folgende Anordnung getroffen. Die beiden Vakuumgefässe *H* und *K* werden mit einem Glasrohre *LL* umgeben, das unten geschlossen ist und oben mittels eines Stückes weiten Gummischlauchs *s* an ein Messingrohr *h* dicht angebracht ist, welches einen Teil der Stopfbüchse *p* bildet. In *h* ist ein kurzes Stück Kupferrohr eingelötet, das am anderen Ende den Absperrhahn *r* hat. Ist *r* geschlossen, so bleibt alle Flüssigkeit, die sich am Ventil *E* gebildet hat, im Gefässe *H*; wird *r* aber geöffnet, so kann einerseits die Flüssigkeit nach *K* fliessen, andererseits auch das durch deren Verdampfung entstandene Gas nach aussen entweichen. Der untere Teil des Rohres *L* wird von einem Vakuumgefässe *M* umschlossen, das während des Versuches eine kleine Menge flüssiger Luft enthält; es dient mehr dazu, die Aussenseite von *L* frei von Reif zu erhalten, als vor Erwärmung zu schützen.

Der aus *G* kommende Wasserstoff geht durch den Gummischlauch *W* in das Rohr *R*, welches mit dem cylindrischen Gefässe *P* unmittelbar und mit dem Hauptrohre *N* der Verbindung von Gasometer und Kompressor durch den Absperrhahn *i* in Verbindung steht. Der Cylinder *P* (Fig. 1 und 2) ist von Zinkblech und ist mit den Messingröhren *R*, *S* und *T* verlötet. Die Röhre *S*, welche mit Glas ausgelegt ist und vorn und hinten ein Fenster hat, enthält die Mündung der Röhre, die aus dem Cylinder μ kommt, in welchem das zum Schmieren des Pumpencylinders gebrauchte Wasser abgeschieden wird. Diese Anordnung verhindert den Verlust von Gas, welches sonst entweicht, wenn das Wasser abgelassen würde. Die Röhre *T* reicht bis auf den Boden eines tiefen Gefässes ε (Fig. 1), das mit Wasser gefüllt ist; es dient ebenfalls dazu, einen Verlust von Gas zu vermeiden, ehe der Hahn *i* geöffnet wird.

Die Röhre *f* steht in Verbindung mit einer Saugpumpe; diese ist in den Figuren nicht gezeichnet. Es ist eine einfache doppeltwirkende Pumpe mit einem einzigen Cylinder von 7·6 cm Bohrung und 15·2 cm Hub, die durch eine Gaskraftmaschine von einer halben Pferdekraft an-

getrieben wird und in dem Raume *C* ein Vakuum von 100 mm Quecksilber erhält. Der Körper und der Kegel des Hahnes *t* sind so gebohrt, dass *C* von der Pumpe getrennt und mit der Aussenluft verbunden werden kann; durch den Absperrhahn *v* kann dann das Rohr *G* in Verbindung mit der Saugpumpe gebracht werden.

Es seien jetzt die Vorkehrungen zum Wärmeschutz bei dem Apparate näher ins Auge gefasst. Die Rohrspule *A* ist von festem Kohlendioxyd und Alkohol umgeben, die sich in einem irdenen, nach aussen ungeschützten Batterieglase befinden. Das Rohr zwischen *A* und *B* ist mit Tierwolle eingehüllt und mit Flanell umwickelt. *B* und *C* sind geschützt durch das kalte Gas, das nach dem Durchgange der Regeneratorspule *D* durch den ringförmigen Raum *F* hindurchstreicht; dazu kommt noch der Schutz durch die Lage Wolle im Cylinder *Q*. Die zunehmende Steilheit des Temperaturabfalls bei *C* wird durch den schützenden Einfluss des oberen Teiles des Vakuumgefässes *H* ausgeglichen. Das Vakuumgefäss *M*, welches etwas flüssige Luft enthält, dient als Schutz für *k* und den unteren Teil der Regeneratorspule *D*; auch verhindert es das Niederschlagen von Feuchtigkeit auf der Röhre *L*. Die hier angewandte Methode, den Apparat durch die Röhre *M* tragen zu lassen, erweist sich als sehr günstig; denn da der Raum zwischen *m* und *k* mit Wolle verpackt ist, so bereift die Stopfbüchse erst, wenn der Versuch zu Ende ist, was beweist, dass der Wärmezufluss unbeträchtlich ist.

Der Wasserstoff wurde durch Einwirkenlassen von verdünnter Schwefelsäure auf granuliertes Zink des Handels erhalten und in einem Gasometer über Wasser aufgespeichert. Der Gasometer besteht aus einem Cylinder von Eisenblech, 183 cm hoch und 168 cm Durchmesser, der in einen cylindrischen, mit Wasser gefüllten Kasten taucht. Das Gas tritt ein und entweicht durch ein 5 cm weites, eisernes Rohr, welches durch *d* den Boden des Kastens geführt ist und in einem schmalen, 15 cm weiten Ausbau in dem Deckel des inneren Cylinders endigt. Diese Anordnung ermöglicht, alles Gas aus dem Gasometer auszutreiben, ohne in die Gefahr zu kommen, dass das Wasser in das Hauptrohr eindringt. Ehe der Gasometer gefüllt wird, ist das Wasser in dem Kasten mit Wasserstoff zu sättigen, dadurch, dass man einen Strom des Gases durch eine bis auf den Boden reichende Röhre eintreten lässt. Diese Operation erfordert ungefähr fünf Tage.

Die Hauptmasse des Wasserstoffs wird auf folgende Weise erzeugt. Es werden ungefähr 20 kg Zink in ein Bierfass gebracht, das mit einem Trichterrohre, einem Gasableitungsrohre und einem anderen Gasrohr

versehen ist, welch letzteres in ein Gefäss mit Wasser taucht und als Sicherheitsventil dient; am Boden befindet sich noch ein Hahn aus Steingut zum Ablassen der verbrauchten Säure. Wenn alle Luft aus dem Fasse ausgetrieben ist, lässt man das Gas, welches zunächst durch eine Waschflasche mit Kaliumpermanganatlösung streicht, in den Gasometer eintreten. Dieser wird erst vollständig mit Wasserstoff ausgewaschen, ehe die Hauptmenge davon aufgesammelt wird. Die Bereitung des Wasserstoffs nimmt fünf Stunden in Anspruch.

In Fig. 1 ist die allgemeine Anordnung für die Kompression des Wasserstoffs angegeben. Dieser wird durch das Rohr *NN* zu dem Hahne α herangeführt und geht dann durch das Verbindungsstück σ aus Bleirohr, dessen beide Verschraubungen leicht gelöst werden können. Der Wasserstoff oder die Luft, falls diese verflüssigt werden soll, gelangt zuerst in den Niederdruckcylinder β des Kompressors, der durch einen Motor von fünf Pferdekräften betrieben wird, geht dann durch ein paar Windungen, die mit Wasser gekühlt werden, indem dies fortwährend durch die den Cylinder und die Rohrwindungen umgebenden Behälter fliesst, und tritt darauf durch das Rohr δ mit einem Druck von etwa 60 Atmosphären in den Hochdruckcylinder ein. Eine kleine Menge eines Gemisches von Wasser und Glycerin mit etwa 5% Natriumhydroxyd wird mit dem Gase zusammen in den Niederdruckcylinder hineingebracht; die Lösung ist in dem Gefässe η enthalten, und ihr Zufluss wird durch den Glashahn und die in der Figur angegebene Vorrichtung geregelt. In dem zweiten Cyliner Θ wird der Druck auf 200 Atmosphären gesteigert, und nach dem Durchfliessen der Rohrwindungen ω tritt es in den Cylinder μ ein, in welchem das Wasser, das zum Schmieren der Cylinder diente, sich abscheidet, und durch den Hahn $\varkappa$ abgelassen werden kann. Dieses Wasser zusammen mit ein wenig von dem Gase fliesst durch die Röhre u in den Cylinder P; dort geht das Wasser in den Kasten ε, und das Gas kehrt beim Verarbeiten von Wasserstoff mittels des Hahnes i in den Gasometer zurück. Die Einzelheiten dieser Einrichtung sind schon oben gegeben worden.

Aus μ geht das Gas in den Cylinder λ, der Kaliumhydroxyd in Stücken enthält, das die letzten Spuren von Feuchtigkeit oder Verunreinigungen entfernen soll. Dieser Cylinder wird sowohl für die Kompression sowohl von Luft als auch von Wasserstoff benutzt und kann durch das Rohr τ mit einem Luftverflüssiger nach Hampson oder wie in der Figur mit der Rohrspule A des Wasserstoffverflüssigers verbunden werden. Die Röhre τ steht ferner mit einem Manometer und mit einem Hahne x in Verbindung, mittels welchen Gas in das Rohr *NN* abgeleitet

werden, wenn der Druck zu hoch wird. Vom Verflüssiger sind die Einzelheiten schon oben beschrieben worden. Es genügt zu sagen, dass das Gas nach dem Durchgange durch die Spulen, die sich in *Q* und *L* befinden, sich innerhalb *L* an einem Ventil entspannt, das durch das Handrad *a* geregelt wird, und dass es endlich durch die Röhren *G*, *w* und *R* und den Hahn *i* zum Rohre *N* zurückkehrt.

Der Verlust an Gas während jedes Versuchs beträgt ungefähr 10% des Ganzen; und weil Luft und andere Gase von höherem Siedepunkte sich in dem Vakuumkessel *H* fest abscheiden, wird das Gas mit jeder neuen Benutzung reiner.

Während der zwei oder drei Tage, die dem Versuche vorausgehen, wird der Kompressor zur Verflüssigung von Luft benutzt. Zu diesem Zwecke benutzen wir einen Hampson-Verflüssiger, der im stande ist, in der Stunde 1·25 Liter Flüssigkeit zu liefern. Die flüssige Luft wird in Vakuumgefässen aufgesammelt, die zusammen ungefähr acht Liter enthalten; es verdampft daraus verhältnismässig wenig, und die Gefässe werden gewöhnlich am letzten Morgen aufgefüllt. Nach der Herstellung der flüssigen Luft ist es ratsam, den Kompressor auseinander zu legen und die Ventile, Federn und Packungen genau zu untersuchen. Währenddessen wird die Hampson-Maschine entfernt und die Verbindungen zwischen dem Kalicylinder und dem Wasserstoffverflüssiger werden hergestellt; ferner wird das Bleirohr, welches das Hauptrohr *N* mit dem Einlass des Kompressors verbindet, angeschraubt.

Der wirkliche Versuch erfordert vier Personen. Eine beaufsichtigt die Ventile *a* und *b*; die zweite sorgt für den Kompressor, reguliert das Ablassen des Wassers aus dem Cylinder μ und öffnet oder schliesst den Hahn *x*, wenn der Druck steigt oder fällt; die dritte sieht darauf, dass in dem Behälter mit der Rohrspirale *A* genügend viel festes Kohlendioxyd ist; die vierte handhabt, wenn nötig, die Vakuumgefässe mit der flüssigen Luft.

Zunächst ist beim Versuche der Verflüssiger auf die Temperatur der flüssigen Luft abzukühlen. Es wird solche in das Gefäss *B* eingegossen, von wo sie nach *C* fliesst, sobald man diese Kammer mittels des Hahnes *t* mit der Saugpumpe verbindet und das Ventil *b* bethätigt; ist *C* teilweise gefüllt, und zeigt das Vakuummanometer an, dass die flüssige Luft nicht in stärkerem Masse verdampft, dann wird das Ventil *b* geschlossen und der Hahn *t* so weit gedreht, dass die Verbindung mit der Saugpumpe unterbrochen und die Kammer der Aussenluft geöffnet ist (S. 109).

Jetzt werden das Vakuumgefäss *M* und die Röhre *L* mit dem

Vakuumgefässe darin abgenommen, indem das Gummiband *s* auf die Röhre *h* aufgerollt und die Befestigung von ***M*** gelöst wird. Darauf wird ein Gummistück, das den Hahn *V* trägt, auf den Vorsprung von *H* geschoben und mit einem Gummischlauch verbunden, der in ein Vakuumgefäss voll flüssiger Luft taucht.

Das Rohr *G*, von dem der Gummischlauch ***W*** schon entfernt und durch einen Gummistopfen ersetzt wurde, wird jetzt durch Öffnen des Hahnes *v* mit der Saugpumpe verbunden. Dadurch wird flüssige Luft in das Vakuumgefäss ***H*** hineingesogen, welche nach Verschluss des Hahnes *V* unter vermindertem Drucke zu sieden anfängt und die Regeneratorspule auf 200° abkühlt. Durch Schliessen des Hahnes *v*, Entfernen des Stopfens und Öffnens des Hahnes *V* fliesst die flüssige Luft aus ***H*** aus. Das Gummistück mit *V* wird jetzt entfernt, die Röhre *L* und die Vakuumgefässe ***M*** und ***K*** werden an ihre Plätze zurückgebracht und die Befestigung des Gummibandes *s* an ***L*** wird durch eine Kupferdrahtschleife gesichert.

Inzwischen hat der mit der Beaufsichtigung des Kompressors beauftragte Assistent alle Luft aus dem Kompressionsapparate durch Öffnen des Hahnes *a* (Fig. 1), darauf folgendes Angehenlassen und Wiederanhalten des Kompressors und Öffnen des Hahnes ϱ entfernt. Diese Vornahme wird drei- oder viermal wiederholt; dann lässt man den Druck steigen, wobei das Ventil *a* geschlossen bleibt und das Gas, wenn nötig, durch den Hahn *x* in das Rohr *N* entlassen wird. Alles dies wird so eingerichtet, dass während der Zeit, da der Verflüssiger abgekühlt ist und die Vakuumgefässe ***K*** u. s. w. wieder angebracht sind, der Druck sich auf 200 Atmosphären gesteigert hat.

Die übrigen Massnahmen mögen noch kurz beschrieben werden.

Wieder wird die Verbindung zwischen der Kammer *C* und der Saugpumpe hergestellt und das Ventil *b* sorgfältig einreguliert, damit die flüssige Luft nicht zu schnell eintritt; ein zu rascher Zufluss zeigt sich am Manometer durch Sinken des Quecksilbers an. Darauf wird das Expansionsventil durch Drehen des Handrades *a* geöffnet, und das Gas, das beim Aufsteigen durch die Rohrwindungen, den ringförmigen Raum *F* und durch die Röhren *G*, *w* und ***R*** geht, findet seinen Weg zuerst nach *P*, von wo aus man es einige Augenblicke durch das Wasser des Kastens *ε* entweichen lässt, um die Luft aus dem Apparate zu entfernen. Alsdann wird der Hahn *i* geöffnet, und nun zirkuliert das Gas innerhalb des Systems. Die Kammer ***B*** und das die Spule *A* enthaltende Gefäss werden ununterbrochen mit flüssiger Luft, beziehentlich fester Kohlensäure gefüllt erhalten.

Die ganze Schwierigkeit bei diesem Teile des Versuches liegt in dem geeigneten Regulieren der Expansion des Wasserstoffs. Die Stromgeschwindigkeit des Gases wird roh durch die Höhe des Glycerins in dem Manometer *z* angezeigt; dieses giebt den Druck im Inneren des Apparates an, welcher sich infolge der Reibung des Gases in den Röhren *G*, *w* und *R* herstellt. Es wird beabsichtigt, bei künftigen Versuchen an Stelle von *w* ein Stück Bleirohr anzubringen und das obere Ende des Glycerinmanometers mit einer Röhre, die zu dem Cylinder *P* führt, zu verbinden, was dann eine unmittelbare Angabe der Gasstromgeschwindigkeit ermöglichen wird.

Die Gründe, derentwegen es nötig ist, das Ventil sorgfältig zu regulieren, sind zweifach. Einmal darf der Wasserstoff nicht zu schnell durch die Kühlwindungen gehen, da sonst das Gas nur ungenügend gekühlt wird. Da ferner flüssiger Wasserstoff ein geringes spezifisches Gewicht hat, trennen sich Gas und Flüssigkeit nicht leicht an der Entspannungsstelle, und es wird viel von der letzteren verloren. Da endlich auch die Wirksamkeit der Regeneratorspule von dem Wärmedurchlassvermögen ihrer Wände abhängig ist — und dieses ist der Oberfläche proportional —, so wird die Hauptwirkung mit einer begrenzten Gasmenge erreicht.

Um das Ventil gegen die Ablagerung von festen Verunreinigungen zu schützen, wird das Handrad *a* während des Versuches langsam auf- und abwärts gedreht. Da die Schraube bei diesem Ventil so gut in den Messingcylinder darin eingepasst sein muss, dass kein Gas aus dem Verflüssiger durch das Stahlrohr *c* entweichen kann, muss man mitunter bei *a* stark Gewalt anwenden. Beim Bau einer neuen Maschine würde ich diese Schraube entweder 5 cm weiter an der Ventilstange anbringen oder den Gang der Schraube in ihrer Fassung erleichtern und am oberen Ende der Stahlröhre eine Stopfbüchse für die Ventilstange anbringen.

Es scheint sich für die Spule keine Gefahr daraus zu ergeben, dass sich feste Stoffe in ihr ablagern, obgleich der Wasserstoff etwa 2 oder 3% Luft und vielleicht Spuren von Arsenwasserstoff, Kohlenwasserstoff u. s. w. enthält. Man muss sich daran erinnern, dass innerhalb der Regeneratorspule, auch ganz nahe an dem Entspannungsventil, die Temperatur des Gases nicht unter seinen kritischen Punkt fällt, sonst würde sich die Spule mit Flüssigkeit füllen; dies scheint aber nicht der Fall zu sein. Unter diesen Umständen ist ein Gas fähig, eine beträchtliche Menge fester Stoffe in Lösung zu halten, eine Erscheinung, die noch vollständig unerklärt ist; dies mag die oben erwähnte That-

sache erklären. Feste Verunreinigungen scheiden sich jedoch von der Flüssigkeit im Vakuumgefässe *H* ab, da aber die Flüssigkeit auf ihrem Wege zum Gefässe *K* durch ein Stückchen Flanell gehen muss, das an den Boden von *H* durch eine Feder angepresst wird, so kann sie vollständig klar aufgesammelt werden.

Wird das Ventil *E* geöffnet, so bedeckt sich beinahe sofort die innere Seite des Vakuumgefässes *H* mit einer Schicht eines weissen Stoffes, der wahrscheinlich feste Luft ist; und bald darauf sieht man, wenn man ein Licht hinter den unteren Teil bringt und den Hahn *r* öffnet, Flüssigkeit in einem ziemlich reichlichen Strome aus dem Vorsprung *e* von *H* hervorkommen und sich in *K* sammeln. Man kann das Ausströmen des Gases aus dem Ventil *E* hemmen, die Röhren *M* und *L* abnehmen und dann das Vakuumgefäss *K*, an dem ein Draht befestigt war, herausnehmen und in ein anderes Gefäss bringen, das etwas flüssige Luft enthält. Es wäre sodann auch möglich, ein anderes Vakuumgefäss in *L* einzusetzen und *L* und *M* in ihre ursprüngliche Lage zurückzubringen, worauf man eine neue Menge flüssigen Wasserstoff herstellen kann; das ist jedoch nicht versucht worden.

Der Apparat, den ich beschrieben habe, ist mit Ausnahme des Kompressors, des Motors und des Hampson-Luftverflüssigers, welche zusammen ungefähr 4000 Mark kosten, verhältnismässig billig. Der Gasometer kostete 300 Mark, das Material zur Herstellung des Verflüssigers etwa 100 Mark, und vielleicht 600 Mark kamen während des Versuches an Ausgaben dazu. Jedesmal, wenn flüssiger Wasserstoff gemacht wird, werden 5 kg festes Kohlendioxyd und 3 Liter flüssige Luft gebraucht; dies bringt eine weitere Ausgabe von 20 Mark mit sich. Diese Zahlen zeigen, dass die Kosten des flüssigen Wasserstoffs nicht übermässig sind.

Herrn Holding, dem Vorlesungsassistenten in dieser Abteilung bin ich für seine Hilfe beim Bau des Verflüssigers und beim Ausführen der Versuche sehr verpflichtet. Ebenso möchte ich Herrn Dr. W. Hampson meinen herzlichen Dank aussprechen für seinen wertvollen Rat und Beistand, mit dem er mich so willig unterstützt hat.

Referate.

1. **Über die Dynamik der Krystalle** von R. Schenk (Centralbl. f. Mineral. 1890, 313—318. 1900). Aus der Verschiedenheit des Verhaltens nach verschiedenen Richtungen bei Krystallen, die z. B. in den Ätzfiguren hervortritt, leitet der Verf. den Satz ab, dass die freie Energie der Krystalle von der Richtung abhängig ist. So erwartet er auch, dass der Dampfdruck von der Richtung abhängig ist. Seien p_a und p_b die beiden Drucke an zwei verschiedenen Flächen desselben Krystalls, so ist die Arbeit für die Überführung von einem Mol Wasser aus der einen Richtung in die andere gleich $RT \ln p_a / p_b$; hieraus lässt sich auch der Unterschied beider Verdampfungswärmen berechnen.

Um nun diese vorausgesetzte Verschiedenheit zu messen, hat der Verf. eine Anzahl Alaunkrystalle so mit Firnis überzogen, dass bei der einen Gruppe die Oktaeder-, bei der anderen die Würfel- und bei der dritten die Rhombendodekaederflächen frei blieben, und hat an ihnen die Verwitterungsgeschwindigkeit für die Flächeneinheit bestimmt, indem er den gesuchten Dampfdruck als dieser Geschwindigkeit mit gleichem Koëffizienten proportional angenommen hat. Die Geschwindigkeiten waren in der That verschieden, indem sie sich in den drei genannten Flächen im Verhältnis 1·00 : 1·26 : 1·60 im Mittel ergaben. Die letzte Zahl ist wegen der geringen Anzahl der Versuche an den Granatoederflächen zweifelhaft. Hieraus berechnen sich Arbeiten von rund 6 und 12 . 10^9 Erg, also recht bedeutende Werte, für jedes Mol Wasser.

Dem Ref. erscheint es nicht zulässig, den Proportionalitätskoëffizienten zwischen Dampfdruck und Verdampfungsgeschwindigkeit für die verschiedenen Flächen als gleich anzunehmen. Er kann möglicherweise gleich sein (wenn auch der Ref. dies nicht glaubt), darf aber nicht gleich gesetzt werden, bevor irgend ein Beweis für diese willkürliche Annahme erbracht worden ist. *W. O.*

---

2. **Über die Molekulargrösse und Dampfdichte des Schwefels.** 1. Abh. von O. Bleier und L. Kohn † (Wien. Akad. Sitzungsber. **109**, IIb, 455—500. 1900). Nach einer ausführlichen historisch-kritischen Einleitung, in welcher Bericht über die bisherigen Versuche zur Bestimmung der Molekulargrösse des Schwefels, und zwar sowohl des dampfförmigen, wie des gelösten, erstattet wird, beschreiben die Verff. ihre eigenen Versuche, welche mittels des von ihnen angegebenen Apparates ausgeführt worden sind. Dieser beruht auf der Messung der Druckvermehrung, welche der verdampfende Stoff in einem abgeschlossenen Raume geringen Druckes hervorbringt, und die Bestimmungen sind daher dem bekannten Einwande unterworfen, dass der teilweise dissociierte Schwefeldampf unter einem wechselnden Teildrucke steht, welcher von dem Grade der Vermischung des Dampfes mit der Sperrluft abhängt. Dadurch, dass Schwefelmenge und Anfangsdruck einander proportional genommen wurden, glauben die Verff., wenigstens relativ vergleichbare

Bestimmungen erhalten zu können; eine eindringendere Überlegung der vorhandenen Verhältnisse zeigt indessen, dass auf solche Weise der Fehler zwar vermindert, aber nicht vermieden werden kann. Ferner wird, um von den relativen Zahlen auf absolute überzugehen, dieser Einfluss durch besondere Versuche untersucht, und es wird ein empirischer Koëffizient festgestellt, mit welchem der Druck des Sperrgases zu multiplizieren ist, um das Korrektionsglied zu finden, um welches der eigene Druck des Schwefeldampfes vermindert werden muss, um dem Einflusse der teilweisen Vermischung Rechnung zu tragen. Schliesslich wird gezeigt, dass auch bei extremen Annahmen die entstehenden Fehler nur wenige Prozente betragen.

Die Ergebnisse der sehr zahlreichen Versuche sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt. Die darin enthaltenen Zahlen sind graphisch interpolierte Mittelwerte, die durch Ausgleichung aller bei einer bestimmten Temperatur und wechselndem Drucke gefundenen Dichten ermittelt worden sind. Die Zahlen bedeuten Verbindungsgewichte Schwefel in einem Molekulargewicht des Dampfes, m. a. W. den Molekularkoëffizienten n der Formel des dampfförmigen Schwefels S_n.

Druck in mm	390°	262°	236°	214°	192°
1	5·55	6·38	6·55	7·09	7·50
1.5	5·80	6·65	6·85	7·35	7·68
2	6·00	6·85	7·10	7·52	7·74
2·5	6·15	6·94	7·23	7·61	7·76
3	6·25	7·01	7·32	7·66	7·77
3·5	6·38	7·07	7·40	7·68	7·78
4	6·40	7·12	7·46	7·70	7·79
4·5	6·46	7·16	7·50	7·71	7·80
5	6·50	7·20	7·53	7·72	
6	6·57	7·25	7·58	7·74	
7	6·64	7·30	7·60	7·75	
8	6·71	7·33	7·62		
9	6·75	7·36	7·63		
10	6·79	7·39	7·63		
12	6·87	7·43	7·64		
15	6·97	7·45	7·65		
20	7·10	7·48			
25	7·20	7·51			
30	7·26				
35	7·30				
40	7·33				
50	7·37				
60	7·40				
70	7·42				

Wie sich aus den Zahlen ergiebt, nähern sich die Werte asymptotisch der Zahl 8, so dass auch für den dampfförmigen Schwefel wie für den gelösten die Formel S_8 den Grenzwert des Molekulargewichts darstellt. Für die Existenz einer Zwischenform S_6 hat sich keine Andeutung finden lassen, doch geben die Verff. selber zu, dass ihre Versuche nach dieser Richtung noch der Ergänzung bedürfen.

So dankenswert dieser Beitrag zur Kenntnis des Schwefeldampfes auch ist, so bleibt doch der Wunsch nach ganz einwandfreien neuen Messungen mittels

irgend einer Form der Methode von **Dumas** bestehen. Bei der leichten Möglichkeit, in einem elektrisch geheizten Ofen hohe Temperaturen konstant zu erhalten, dürfte die Ausführung solcher Experimente nicht allzu schwierig sein. *W. O.*

---

3. **Zur Empfindlichkeit der Spektralreaktionen** von F. Emich (Sitzungsb. Wien. Akad. **109,** IIa, 411—414. 1900). Bunsen und Kirchhoff geben die Grössenordnung der Empfindlichkeit der Natriumreaktion zu 10^{-6} mg an; durch geeignete Änderungen könnte man auf 10^{-8} gelangen. Von Fischer und Penzold ist eine Menge von 0.5×10^{-9} mg Merkaptan durch den Geruch wahrgenommen worden.

Der Verf. hat sehr kleine Geisslerröhren konstruiert und mit diesen die rote Wasserstofflinie noch bei 3×10^{-13} bis 7×10^{-14} wahrgenommen.

Nimmt man mit Lehmann an, dass sich an der Stromleitung im Geisslerrohr nur 0.3×10^{-9} der vorhandenen Molekeln beteiligen, so gelangt man auf die erkennbare Menge 0.3×10^{-21}, d. h. die Grössenordnung einer Molekel nach der kinetischen Gastheorie. Ist gemäss der Angabe von Hutton die Entstehung des Wasserstoffspektrums von der Anwesenheit einer Spur Sauerstoff abhängig, so sollte ein kleiner Bruchteil eines Atoms Sauerstoff zu dieser Wirkung ausreichend sein. *W. O.*

---

4. **Flüssiger Wasserstoff** von J. Dewar (Proc. Roy. Inst. **16,** 1—14. 1900, gel. Jan. 1900 und 212—218, gel. Juni 1899). Die Abhandlung beginnt mit einer ausführlichen Geschichte des Gegenstandes, wonach der erste flüssige Wasserstoff vom Verf. am 10. Mai 1898 erhalten worden war. Eine Messung des Siedepunkts mit dem Widerstandsthermometer ergab —238° oder 35° A.; durch Druckerniedrigung auf 25 mm konnte nur 1° Temperaturerniedrigung erzielt werden, obwohl —5 bis 6° erwartet wurden (**32,** 178). Unter Benutzung einer Platinrhodiumlegierung wurde der Siedepunkt gleich 27° A. erhalten, und der Verf. hält diese Zahl für wahrscheinlicher.

Die Dichte beim Siedepunkt ist etwas unterhalb 0·07, flüssiger Wasserstoff ist also die leichteste Flüssigkeit. Daraus folgt das Atomvolum zu 14·3, während für O_2 und N_2 die Werte 13·7 und 16·6 bei ihren Siedepunkten betragen.

Die andere Mitteilung ist ein Festvortrag zur Feier des 100-jährigen Jubiläums der Royal Institution und enthält eine Anzahl schöner Vorlesungsversuche mit flüssigem Wasserstoff. Wird derselbe in einem doppelwandigen Gefäss aufbewahrt, welches seinerseits von flüssiger Luft umgeben ist, so verdampft er so langsam, wie letztere in einem gewöhnlichen Vakuumgefäss. Ein Wattebausch wird mit dieser Flüssigkeit benetzt und zeigt, dass sie brennbar ist: der einfachste Nachweis, dass sie wirklich flüssiger Wasserstoff ist. Die Flüssigkeit ist farblos; wird der Luft (die für gewöhnlich durch einen Wattepfropf abgeschlossen ist) Zutritt gewährt, so fällt sie als weisser Schnee nieder, der in der sehr leichten Flüssigkeit schnell zu Boden sinkt. Der Ausdehnungskoëffizient ist sehr gross, die latente Wärme 190 Kal., die spezifische Wärme rund 6. Eine oben offene Röhre, die man einsenkt, füllt sich mit flüssiger Luft, die bald erstarrt; an der Luft fliesst von dieser flüssige Luft nieder, während der Inhalt schmilzt. Eine oben umgebogene Röhre von 80 cm Höhe, die mit Luft gefüllt ist und in Quecksilber taucht, giebt beim Kühlen mit flüssigem Wasserstoff ein gutes Barometer.

Ebenso erhält man Vakuumröhren, die sehr grossen Widerstand und starke Phosphorescenz zeigen.

Mit einem Heliumthermometer wurde der Siedepunkt gleich 21° A. und der kritische Punkt bei 32° A. gefunden.

Ein mit Wasserstoff getränkter Baumwollbausch zeigt sich magnetisch, doch rührt dies von verflüssigtem Sauerstoff her. Viele Stoffe phosphoreszieren bei der niedrigen Temperatur schon durch Bestrahlung mit gewöhnlichem Licht, namentlich Ketone. Die photographische Platte, welche in flüssiger Luft etwa 80% ihrer Empfindlichkeit verliert, verliert in Wasserstoff noch weitere 10%, so dass sie nur $^1/_{10}$ so empfindlich ist, wie bei Zimmertemperatur. Da bei so niedriger Temperatur alle chemischen Reaktionen aufhören (d. h. sehr langsam werden), so hält der Verf. dies für einen Beweis, dass die photographische Wirkung keine chemische ist. (Indessen ist die Belichtung durch kurzwellige Strahlen bekanntlich äquivalent einer höheren Temperatur.)

Der Widerstand reiner Metalle sinkt auf rund $^1/_{40}$ des gewöhnlichen Wertes.

Flüssiger Wasserstoff ist ein guter Nichtleider, verhält sich also nicht wie ein Metall. *W. O.*

---

5. **Messung extremer Temperaturen** von H. L. Callendar (Proc. Roy. Inst. **16**, 97—114. 1900). Es werden zunächst die Bemühungen erwähnt, welche um die Ermittelung der Temperatur der Sonne stattgefunden haben, wobei das Verfahren der Extrapolation aus den innerhalb erreichbarer Temperaturen gemessenen Strahlungsintensitäten erörtert wird. Eine Tabelle zeigt die enormen Unterschiede der älteren Versuche, während in neuerer Zeit viel näher liegende Werte berechnet worden sind. Ähnliche Beispiele ergeben sich aus den Bestimmungen hochliegender Schmelzpunkte nach verschiedenen Methoden.

Dann werden die Vorzüge und Nachteile verschiedener Verfahren erörtert, wobei der Verf. der Messung der Veränderlichkeit des elektrischen Widerstandes reiner Metalle, insbesondere des Platins, den Vorzug giebt. Als eine hoffnungsvolle Methode bezeichnet er ferner die Änderung der inneren Reibung der Gase mit der Temperatur und beschreibt eine Anordnung zu deren Messung, die völlig der Wheatstoneschen Brücke nachgebildet ist. An Stelle des Galvanometers befindet sich eine leichtbewegliche Glimmerfahne mit einem Zeiger, welcher den „Brückenstrom" erkennen lässt. Doch ist die Änderung der Reibung nicht der Temperatur proportional, und ein solcher Apparat bedarf daher der unabhängigen Ermittelung einiger Festpunkte. *W. O.*

---

6. **Über Bilder, die im Dunkeln auf photographischen Platten entstehen** von W. J. Russel (Proc. Roy. Inst. **16**, 140—146. 1900). Wenn man frisch geputzte Metalle, wie Magnesium, Zink, Kadmium, Nickel, Aluminium, Blei, Wismut, Zinn, Kobalt, Antimon in die Nähe einer Bromsilbergelatineplatte bringt, so entsteht nach kürzerer oder längerer Zeit ein entwickelbarer Eindruck. Metalle, die lange an der Luft gelegen haben, zeigen die Wirkung nicht; kratzt man daher irgend eine Zeichnung in eine solche alte Metallfläche und legt sie auf die photographische Platte, so erhält man eine Kopie der Zeichnung.

Eine ähnliche, starke Wirkung üben organische Stoffe, insbesondere die Terpene aus. Dipenten ist sehr wirksam; es giebt erst ein schwarzes Bild, und bei längerer Einwirkung treten Umkehrerscheinungen wie bei der Belichtung ein. Die

als Riechstoffe benutzten flüchtigen Öle zeigen sich alle stark wirksam, so dass man aus dem Geruch ziemlich sicher auf die Wirksamkeit schliessen kann. Auch einige fette Öle wirken, so Leinöl; weniger thut es Olivenöl, und Mineralöl ist unwirksam.

Federn und Holz lassen ihr eigenes Bild entstehen, da ihre verschiedenen Teile verschieden stark wirken. Druckerschwärze ist durch ihren Gehalt an Leinöl sehr wirksam, und man kann leicht Kopien von Drucksachen erhalten.

Die Wirkung geht durch Gelatine, Goldschlägerhaut, Eiweiss, Kollodium, Celluloid, Guttapercha hindurch, während Paraffin und Schreibtinte nichts durchlässt. Man kann auf solche Weise Negative erhalten, indem man ein beschriebenes Papier zwischen die photographische Platte und eine frisch geputzte Zinkplatte legt. Diese Eigenschaft der Tinte bleibt sehr lange erhalten; der Verf. erhielt Kopien von Briefen, die mehr als 100 Jahre alt waren.

Bei porösen Zwischenplatten erscheint die Struktur derselben, z. B. Wassermarken in Papier. Doch giebt es moderne Papiere, die undurchlässig sind.

Zur Erklärung nimmt der Verf. an, dass Spuren von Wasserstoffperoxyd, die bei den meisten Oxydationen entstehen, die Ursache der Bilder sind. Eine Lösung, welche $^1/_{1000000}$ Peroxyd enthält, erweist sich gegen die photographische Schicht wirksam. Um aktive Platten entsprechend einer frisch geputzten Zinkplatte zu erhalten, macht man Gips mit einer Lösung von Peroxyd an und lässt ihn erstarren solche Präparate bleiben etwa 14 Tage wirksam und geben ein Bild in weniger Sekunden. Eine solche Platte verhält sich gegen Zwischenschichten ganz wie eine Zinkplatte, so dass die Ursache in beiden Fällen die gleiche sein muss. *W. O.*

---

7. Über die thermodynamischen Eigenschaften von Gasen und Dämpfen nach einer abgeänderten Form der Gleichung von Joule-Thomson mit besonderer Beugnahme auf die Eigenschaften des Wasserdampfes von H. L. Callendar (Pro. Roy. Soc. **67**, 266—286. 1900). Zur Darstellung der Joule-Thomsonwirkung atte Rankine die Formel $pv = R\theta - a/\theta v$ vorgeschlagen, wo θ die absolute Temperatur ist. Wird im letzten Gliede $v = R\theta/p$ gesetzt, so folgt $v = R\theta/p - a/R\theta^2$, wodurch das Korrektionsglied nur eine Funktion der Temperatur wird. Berücksichtigt man, dass das Volum jedenfalls um das Kovolum b korrigiert verden muss, so ist links $v - b$ zu setzen. Aus kinetischen Betrachtungen scliesst der Verf., dass der Exponent von θ nicht notwendig $= 2$ ist, sondern de Wert $n = s^0/R$ haben wird, wo s^0 der Grenzwert der Wärmekapazität für konstantes Volum ist. Hieraus würde $n = 1{\cdot}5$ für ein einatomiges Gas wie Argon folgen, 2·5 für ein zweitatomiges und 3·5 für ein dreiatomiges wie Wasserdampf. Daurch wird die Zustandsgleichung bei anderer Schreibweise der Konstanten:

$$v - b = R\theta/p - c^0(\theta^0/\theta)^n = V - c,$$

wo V das theoretische Volum und c eine nur von der Temperatur abhänigge Korrektionsgrösse ist. Letztere hat die Natur eines Volums und beträgt für Dampf bei 100° 79·ccm.

Sind nun S und s die beiden spezifischen Wärmen und φ die Entropie, so folgt aus den bekannten Formeln:

$$(dS/dp)\theta = \theta d^2\varphi/d\theta . dp = -\theta(d^2v/d\theta^2)_p$$

und:

$$(ds/dv)\theta = \theta d^2\varphi/d\theta . dv = +\theta(d^2p/d\theta^2)_v;$$

mittels der obigen Zustandsgleichung:

$$S = S^0(1 + nc/V) = S^0 + n(n+1)pc/\theta$$
$$s = s^0(1 + nc/V)(1 - cV),$$

wo S^0 und s^0 die Grenzwerte für $p = 0$ sind. Das Verhältnis der spezifischen Wärmie $g = S/s$ ist $= S^0/s^0(1 - c/V) = g^0(1 - c/V)$, wo g^0 der Grenzwert von g, gleich $(n+1)/n$ ist.

Gleichfalls einfach werden die isentropischen Beziehungen. Die isotherme Elastizität $E_0 = -v(dp/dv)_0$ wird $= +pv/V$, die isontropische $E\varphi = -v(dp/dv)_\varphi$ gleich $+gE_0 = g^0pv(v-b)$. Die isentropischen Gleichungen sind $p(v-b)^{g^0} =$ konst, oder $p^n(v-b)^{n+1} =$ konst. und $p/\theta^{n+1} =$ konst. oder $(v-b)\theta^n =$ konst.

Die Änderung der Entropie bei isothermer Ausdehnung ergiebt sich zu $d\varphi = -(R/p + nc^0/\theta^0)dp$, woraus $\varphi - \varphi^0 = R \ln p^0/p + (p^0 - p)nc^0/\theta^0$; die aufgenommene Wärme zu $Q - Q_0 = R\theta^0 \ln p^0/p + (p^0 - p)nc^0$. Die gethane Arbeit ist die gleiche, wie für ein ideales Gas zwischen denselben Drucken, nämlich $W = R\theta^0 \ln p^0/p$, und die Änderung der inneren Energie wird $E - E^0 = nc^0(p_0 - p)$.

Für die Erwärmung bei konstantem Druck p^0 ergiebt sich die Änderung der Energie $E - E^0 = s^0(\theta - \theta^0) - n(pc - p^0c^0)$ und die Änderung der Entropie $\varphi - \varphi^0 = S^0 \ln \theta/\theta^0 - R \ln p/p^0 - n(cp/\theta - c^0p^0/\theta^0)$.

Diese Formeln werden auf den Wasserdampf angewendet. Aus dem oben gegebenen Wert für c_0 bei $\theta^0 = 273$ oder 0^0 lassen sich die Werte von c für die anderen Temperaturen leicht berechnen, und indem man sie vom idealen Volum V abzieht, erhält man das spezifische Volum v. Da dieses durch die Formel $v/V = 1 - (c-b)V = 1 - (c-b)p/R\theta$, wo $v = c - b$ gesetzt ist, dargestellt wird, so ist v/V bei konstanter Temperatur eine lineare Funktion von p, und die Isothermen sind Gerade, die vom Punkt $v/V = 1$ für $p = o$ ausgehen. Der Verf. ist der Ansicht, dass die Krümmung der Isothermen, welche von **Amagat** und **Young** bei unmittelbarer Messung von v gefunden worden sind, von Versuchsfehlern, insbesondere Flächenkondensation des gesättigten Dampfes herrühren.

Aus einer später zu beschreibenden direkten Messung der spezifischen Wärme des Wasserdampfes bei 100° wurde nach den oben gegebenen Formeln brechnet. Die Konstante R ist zunächst $R = 4{\cdot}613 \times 10^6$ cm-g-Sek. oder 0·4613 Joule/Centigrad = 0·11037 Kal./Grad; die Grenzwerte der spezifischen Wärmen sind $S =$ 0·4966 Kal./Grad und $s^0 = 0{\cdot}3862$; $g^0 = 9/7 = 1{\cdot}2857$. Folgende Tabelle enthält die Ergebnisse.

Spezifische Wärme des Wasserdampfes in Kal./Grad.

Temp.	beim Dampfdruck S	beim Dampfdruck s	beim Dampfdruck g	bei 1 Atm. p (mm)	bei 1 Atm. S'	gesättigt
0°	0·4973	0·3866	1·2862	4·66	(0·6056)	— 1·680
20	0·4984	0·3873	1·2870	17·67	(0·5758)	— 1·502
40	0·5008	0·3885	1·2888	55·55	(0·5544)	— 1·351
60	0·5055	0·3913	1·2921	149·63	(0·5416)	— 1·223
80	0·5128	0·3952	1·2977	355·3	(0·5313)	— 1·116
100	0·5236	0·4009	1·3060	760·0	0·5236	— 1·028
120	0·5388	0·4090	1·3175	1491·4	0·5181	— 0·955
140	0·5581	0·4188	1·3327	2716·5	0·5138	— 0·895
160	0·5816	0·4303	1·3518	4657	0·5105	— 0·844
180	0·6086	0·4427	1·3748	7546	0·5079	— 0·801
200	0·6399	0·4568	1·4012	11685	0·5059	— 0·759

Die Werte S' für Atmosphärendruck sind unter 100° natürlich nicht realisierbar. In letzter Reihe steht die „spezifische Wärme des gesättigten Dampfes", d. h. dieselbe unter der Voraussetzung, dass der Dampf gesättigt bleibt.

Die totale Dampfwärme $H = L + h$ ist die Summe der latenten Wärme H und der Flüssigkeitswärme. Letztere kann oberhalb 60° gesetzt werden $h = t + 0{\cdot}000110(t - 60)_2$, und aus den früheren Gleichungen gewinnt der Verf. nach einigen einfachen Reduktionen:

$$H - H^0 = S^0(\theta - \theta^0) - (n + 1)(cp - c^0 p^0),$$

worin für 100° nach Joly $L = 540{\cdot}2$ Kal. gesetzt wird. Die Ergebnisse der Rechnung weichen ziemlich stark von Regnaults Formel ab, die der Verf. für ungenau hält.

Gesamtwärme und latende Wärme des Wassers:

Temp.	$H-H^0$	H	L	$dp/d\theta$	$dH/d\theta$
0°	0·00	593·5	593·2	0·336	0·4935
20	9·83	603·3	583·2	1·089	0·4887
40	19·53	613·0	573·0	2·95	0·480
60	28·99	622·5	562·5	6·90	0·467
80	38·15	631·7	551·7	14·4	0·447
100	46·83	640·3	540·2	27·2	0·420
120	54·90	648·4	528·1	47·4	0·389
140	62·32	655·8	515·2	77·1	0·353
160	68·9	662·4	501·3	118·6	0·314
180	74·9	668·4	486·8	173·5	0·274
200	79·9	673·4	471·1	243·0	0·237

Weitere Tabellen werden über die Entropie von Wasser und Dampf und den Dampfdruck gegeben. Für letzteren wird die Formel:

$$\log p/p^0 = 8{\cdot}554\, t/\theta - 4{\cdot}561\, T(\theta) + (pc - p^0 c^0)/mR\theta - (d\varphi - dh/\theta)/mR$$

entwickelt, wo $T(\theta) = \log \theta/\theta^0 - t/m\theta$ ist. Der Vergleich mit Regnaults Bestimmungen ergiebt eine maximale Abweichung von 0·26° bei 20°; zwischen 80 und 200° ist die Übereinstimmung fast vollständig. *W. O.*

---

8. **Über die spezifische Wärme der Lösungen** von K. Puschl (Sitzungsber. Wien. Akad. 11. Okt. 1900, 981—991). Da die Wärmekapazität einer Salzlösung meist kleiner ist, als die Summe der Kapazitäten der Bestandteile, so nimmt der Verf. an, dass ein Teil des Wassers mit einer niedrigeren Wärmekapazität, 9 Kal./Grad pro Mol statt 18 an das Salz gebunden sei. Indem er für die Wärmekapazität der Salze die üblichen Annahmen macht, kann er berechnen, wieviel Mole Wasser als „gebunden" anzusehen sind, um die für die Lösungen thatsächlich beobachteten Werte zu ergeben.

Der Verf. glaubt aus dem Umstande, dass es so gelingt, die beobachteten spezifischen Wärmen unter gleichzeitiger Annahme von ganzen Zahlen für die Mole gebundenes Wasser darzustellen, Schlüsse zu Gunsten der Richtigkeit dieser Auffassung ziehen zu können. Da es sich aber hierbei um Differenzwerte handelt, die nur einige Prozente der gemessenen betragen, so ist ein solcher Schluss willkürlich. *W. O.*

---

9. Die Wirkung der Wärme auf die Absorptionsspektra und die chemische Konstitution von Salzlösungen von W. N. Hartley (Scient. Trans. of the Royal Dublin Soc. 7 (II) 253—312. 1900). Der Verf. hat seine seit vielen Jahren angestellten Beobachtungen über den fraglichen Gegenstand gesammelt und ausführlich mitgeteilt. Sie beziehen sich auf die Salze des Nickels, Kupfers, Chroms, Urans, Praseodyms und Neodyms und sind teils durch unmittelbare Beobachtung mit dem Auge, teils auf photographischem Wege durchgeführt worden. Die Lösungen waren meist konzentriert; Schichtdicke und Gehalt sind nur ungefähr angegeben worden.

Im allgemeinen erfolgt, wie dies ja bereits vielfach erwiesen worden ist, eine Veränderung der Absorptionserscheinungen mit veränderter Temperatur. Der Verf. deutet diese Änderungen alle im Sinne von Änderungen im Hydratationszustande der Salze und polemisiert gelegentlich auch gegen den vom Berichterstatter erbrachten Nachweis, dass die in hinreichend verdünnter Lösung untersuchten farbigen Ionen unabhängig vom anderen Ion gleiche Absorption haben, doch ohne entscheidende Versuche in entgegengesetztem Sinne beizubringen.

Die einzelnen Ergebnisse der Messungen lassen sich nicht im Auszuge wiedergeben. Die nachstehend wiedergegebenen eigenen Schlussfolgerungen des Verf. müssen nicht als die unmittelbaren Ergebnisse seiner Versuche aufgefasst werden, sondern als die Deutung seiner Versuchsergebnisse im Sinne einer bestimmten Meinung. Sie lauten:

„Wird ein bestimmtes krystallinisches Hydrat in einer Flüssigkeit gelöst, welche nicht Wasser ist und darauf nicht chemisch einwirkt, so bleibt die Molekel unverändert in ihrer chemischen Zusammensetzung.

In allen Reihen von Salzen, welche keine wohl definierten Hydrate bilden, bewirkt die Erwärmung auf 100° keine andere Veränderung des Absorptionsspektrums, als die, welche gewöhnlich bei Stoffen vorkommt, die durch eine solche Temperaturerhöhung keine chemische Änderung erfahren. Diese Änderung besteht gewöhnlich in einer Steigerung der Intensität der Absorption oder einer Verbreiterung des Absorptionsstreifens.

Metallsalze, in denen Wasser ein wesentlicher Bestandteil ist, lösen sich gewöhnlich bei Zimmertemperatur ohne Dissociation der Molekel.

Krystallinische Salzhydrate, die in einem Minimum Wasser bei 20° gelöst sind, erfahren Dissociation bei der Erhöhung der Temperatur. Dies kann bis zu einer völligen Dehydratisierung der Verbindung gehen, so dass mehr oder weniger wasserfreies Salz in der Lösung gebildet wird.

Die beständigste Verbindung, welche bei 16 oder 20° in einer gesättigten Lösung bestehen kann, ist nicht immer von der gleichen Zusammensetzung, wie die Molekel des krystallisierten Salzes bei derselben Temperatur, da das feste Salz einen Teil seines Krystallwassers abspalten kann, wenn es in Lösung geht.

Gesättigte Lösungen zerfliesslicher Salze verbinden sich mit Wasser bei der Verdünnung und bilden wasserreichere Verbindungen in der Lösung.

Erfährt eine gesättigte Lösung eines gefärbten Salzes bei der Verdünnung eine grosse Änderung der Farbe in der Lösung oder eine wesentliche Änderung des Absorptionsspektrums, so ist die Verdünnung immer von einer grossen Wärmeentwickelung begleitet."

Man erkennt in diesen Sätzen den Ausdruck älterer, auf wenig bindenden Beweisen beruhender Ansichten. *W. O.*

10. Die Technik der mikroskopischen Metallographie von H. Le Chatelier (Bull. Soc. d'encour 1900, 24 S.). Die mikroskopische Untersuchung geätzter Schliffe von Metalllegierungen, die durch Bemühungen verschiedener Forscher in letzter Zeit sich sehr entwickelt und wichtige Ergebnisse geliefert hat, wird in ihren Einzelheiten von einem erfahrenen Experimentator geschildert. Die Flächen werden erst roh durch Schneiden mit einer Metallsäge hergestellt, mit Feile und abgestuftem Schmirgelpapier geebnet (was die längste Arbeit giebt) und dann poliert. Um das Poliermittel zu schlämmen, reinigt man es erst durch Ausziehen mit sehr verdünnter Salpetersäure von etwaigen löslichen Kalksalzen, die eine Flockung veranlassen, welche das Schlämmen vereitelt, und wäscht mit destilliertem Wasser aus, bis die Masse in eine Art kolloidalen Zustand übergeht. Spuren von Ammoniak erleichtern dessen Eintreten. Dann wird die Schlämmung von 10 g in je einem Liter destillierten Wasser vorgenommen, wobei die Zeiten $^1/_4$ Stunde, 1, 4, 24 Stunden, 8 Tage eingehalten werden. Die erhaltenen Pulver werden am besten mit Seife zu einer Paste verbunden. Das beste Rohmaterial ist Thonerde, die man durch Glühen von Ammoniakalaun erhält. Fast ebenso gut Chromoxyd von der Verbrennung des Ammoniumbichromats; es giebt namentlich sehr viel feinstes Poliermaterial.

Die Ätzung wird am besten mittels des elektrischen Stromes in einer Lösung vorgenommen, die für sich das Metall nicht angreift. Die Stromdichte ist $^1/_{100}$ bis $^1/_{1000}$ *A*/qcm; die Lösungen müssen je nach dem Metall erprobt werden. Die geätzten Flächen lassen sich gut durch einen dünnen Überzug von Zaponlack konservieren.

Das Mikroskop hat ein nach oben gerichtetes Objektiv und einen gebrochenen Tubus mit totalreflektierendem Prisma, so dass man die Proben mit der polierten Fläche nach unten auf den Objekttisch legen kann und somit nur eine Fläche zu bearbeiten braucht. Die Beleuchtung wird durch ein gebrochenes Fernrohr mit stellbarer Blende und ein totalreflektierendes Prisma, welches bis zur Mitte des Gesichtsfeldes eindringt, bewirkt.

Für die Photographie dient eine Quecksilberbogenlampe nach dem Aronsschen Prinzip. Einige beigegebene Bilder zeigen die schönen Resultate, die man auf solche Weise erhalten kann. *W. O.*

---

11. Platten, die für das elektrostatische Feld empfindlich sind von V. Schaffers, S. J. (Ann. Soc. Scient. de Bruxelles, **24**, II, 39 + 18 S. Paris, A. Hermann, 1900). Von Leduc ist folgender Versuch gemacht worden. Setzt man auf die Gelatineschicht einer gewöhnlichen photographischen Platte, die auf einem metallischen Leiter liegt, zwei Spitzen, die mit den Polen einer Elektrisiermaschine verbunden sind, so löst sich bald vom negativen Pol ein leuchtender Ball ab, der in unregelmässiger Linie zur positiven Spitze wandert, um dort zu verschwinden.

Der Verf. hat zunächst festgestellt, dass sich ähnliche Erscheinungen mit zahlreichen anderen Stoffen erhalten lassen, die in Bindemitteln verrieben und auf Glasplatten aufgetragen sind. Ferner beschreibt er mannigfaltige Abänderungen des Versuches. Das Studium derselben führt ihn zu der Erklärung, dass es sich um ein Leitendwerden des suspendierten Teilchens infolge der Eintretenden Erhitzung handelt. Die mikroskopische Untersuchung lehrt, dass der Weg des leuchtenden Balles durch Verkohlung des Bindemittels gekennzeichnet ist. Elektrolyse ist ausgeschlossen; es ist blosse Widerstandserhitzung.

Ausser der Linie des Balles tritt noch eine andere Erscheinung auf, die der Verf. das „Phantom" nennt. Sie besteht in einer ziemlich genauen Zeichnung der elektrischen Kraftlinien zwischen den aufgesetzten Polen, die aus lauter kurzen pfeilförmigen Strichen gebildet ist. Goldjodür in Stärkekleister giebt die Erscheinung am besten. Auch diese Linien beruhen auf der gleichen Wirkung, wie der Verf. durch eine eingehende Betrachtung zeigt.

In einer zweiten Mitteilung wird besprochen, wie diese Erscheinungen zur Demonstration und Untersuchung der elektrostatischen Felder dienen können.

W. O.

---

12. Über die Bildung der Minerale im Magma von J. Morozewicz (Tschermaks min. u. petrogr. Mitteilungen **18**, Heft 1—3, 240. 1898). Diese ungewöhnlich umfassend angelegten und mit grösstem Fleisse durchgeführten Untersuchungen sind durch die Anregung von A. Lagorio entstanden und bezwecken, eine experimentelle Unterlage für die Theorie der Bildung feuerflüssiger Gesteine zu schaffen. Der Verf. beschreibt nach einer ausführlichen geschichtlichen Einleitung seine Untersuchungen, bei denen er insgesamt 34 wohldefinierte Mineralien künstlich dargestellt hat. Welche Umstände die Bildung der verschiedenen Stoffformen verursachen, konnte nur teilweise festgestellt werden; so haben kleine Mengen von Wolframsäure die Wirkung, dass Liparittrachytmagmen in Quarz, Sanidin und Biotit zerfallen. Gleich zusammengesetzte Schmelzen können je nach den Krystallisationsbedingungen verschiedene Produkte geben und verschiedene Strukturen annehmen. Spärolithische Ausbildung tritt ein bei starker Übersättigung an einer Verbindung und schneller Ausscheidung; bei langsamer entsteht eine porphyrische Struktur. Langes Anlassen bei 500—600° bewirkt körnige Struktur ohne Glasbasis.

Die Krystallisationsfolge ist abhängig von mehreren Umständen und keineswegs eine bestimmte Eigenschaft eines Minerals als solchen. Es handelt sich in erster Linie um Übersättigungserscheinungen, die von der Zusammensetzung und der Temperatur abhängen; Verschiedenheiten der metastabilen Grenze scheinen gleichfalls eine sehr bedeutende Rolle zu spielen. Die Temperatur hat einen wichtigen Einfluss; Magnetit scheidet sich oberhalb 1000° kaum je aus (anscheinend nimmt seine Löslichkeit mit steigender Temperatur sehr stark zu. Der Verf. giebt eine Zusammenstellung der Formen, die sich unter gegebenen Bedingungen zuerst ausscheiden, auf die verwiesen werden muss.

Ferner erörtert er die Frage nach der „Magmaspaltung", d. h. nach Bildung verschiedenartiger Schichten innerhalb eines gleichförmig geschmolzenen Gemisches. Er führt eine Anzahl derartiger Fälle an; insbesondere zeigt sich eine Neigung, untenliegende Schichten von höherer Dichte zu bilden. (In den besprochenen Fällen ist es nicht ausgeschlossen, dass nur gebildete geringe Krystallmengen in der Mutterlauge zu Boden sinken und eventuell wieder geschmolzen werden. Dass eine homogene Flüssigkeit freiwillig in Schichten verschiedener Natur zerfällt, ist ausgeschlossen, solange alles nur eine flüssige Phase bildet. Freilich liegen noch keine Untersuchungen darüber vor, ob nicht auch die angewendeten Magmen unter Umständen Flüssigkeiten bilden können, die nicht in allen Verhältnissen miteinander mischbar sind. Ref.)

Es ist keinem Zweifel unterworfen, dass das vorliegende Problem ebenso durch die Gesetze des chemischen Gleichgewichts und das Phasengesetz geregelt

ist, wie irgend ein anderes, bei welchem verschiedene Stoffe aufeinander wirken. Die Möglichkeit einer unzweideutigen Lösung der hier vorliegenden Aufgaben muss aber in noch weiter Ferne gesucht werden. Denn wenn man überlegt, dass die Bearbeitung des verhältnismässig viel einfacheren Falles der maritimen Salzablagerungen seit einer Reise von Jahren die Arbeit eines unserer hervorragendsten Forschers dauernd in Anspruch nimmt, so wird man schliessen müssen, dass die viel verwickelteren Verhältnisse der Silikate, die ausserdem durch Verzögerungserscheinungen noch weiter kompliziert werden, und deren Erforschung durch die erforderlichen hohen Temperaturen auch besondere experimentelle Schwierigkeiten bietet, sich einem umfassenden wissenschaftlichen Einblick noch lange erfolgreich entziehen werden. Der sicherste Weg dürfte auch hier zunächst in der Beschränkung auf die einfachsten Verhältnisse zu suchen sein. *W. O.*

---

13. Beobachtungen über die Krystallisation des Schwefels aus seinem Schmelzfluss von R. Braun (Neues Jahrb. f. Mineral., Geol. und Pal., Beilageband **13**, 39—89. 1900). Nach einer sehr vollständigen Bibliographie und Geschichte der verschiedenen Formen des Schwefels beschreibt der Verf. seine eigenen Versuche, nach welchen ausser den beiden längst bekannten krystallinischen Formen und den von Muthmann beschriebenen zwei neuen, unbeständigen noch mindestens drei andere vorhanden sind. Seine Versuche hat er ausschliesslich durch Schmelzen des Schwefels auf dem Objektträger unter dem Deckglase angestellt; die verschiedenen Formen erscheinen verschieden leicht je nach der Dauer und Höhe der Erhitzung und der Geschwindigkeit der Abkühlung. Sie sind sämtlich gegenüber den bekannten Formen unbeständig und wandeln sich insbesondere in der Nähe der Zimmertemperatur mehr oder weniger schnell in den rhombischen Schwefel um.

Die beschriebenen Formen sind ausser den beiden alten zunächst der (3) konzentrisch-schalige Schwefel, der radialfaserige Aggregate bildet, die von sehr charakteristischen konzentrischen Rissen durchsetzt sind. Die Doppelbrechung ist sehr stark; infolge der radialen Struktur entsteht ein schwarzes Kreuz, dessen Arme den Schwingungsrichtungen der Nikols parallel sind. Auf dem kochenden Wasserbad verwandelt sich diese Form in die monokline; letztere entsteht auch bei 75°, also weit unter der Umwandlungstemperatur, entsprechend dem Gesetz vom Erstauftreten der unbeständigeren Form. Durch schnelles Schmelzen kann man die neue Form verflüssigen und vor der Umwandlung krystallisieren; sie erweist sich als monoklin, hat aber deutlich einen niedrigeren Schmelzpunkt, als die Mitscherlichsche Form.

Wird der Schwefel auf 140° erwärmt und schnell abgekühlt, so schiesst oft eine andere Form (4) an, der radialstrahlige monokline Schwefel. Er ist von dem vorigen durch geringe Doppelbrechung und das Fehlen der konzentrischen Spalten unterschieden und lässt sich nicht schmelzen, ohne in gewöhnlichen monoklinen überzugehen. Seine Beständigkeit ist von der des vorigen nicht sehr verschieden, denn wo beide sich berühren, kann man ein Wachsen der einen Form auf Kosten der anderen nicht sehen. Es ist möglicherweise der „soufre nacré“ von Gernez, aber nicht die „dritte Modifikation“ von Muthmann.

5. Der radialfaserige rhombische Schwefel ist fast unsichtbar mit blossen Augen oder unter dem Mikroskop; im polarisierten Licht ist er leicht zu

erkennen. Um ihn zu erhalten, muss man den Schwefel stark bis zur Bräunung erhitzen; er entsteht dann meist nach den vorgenannten Formen. Er hält sich bei gewöhnlicher Temperatur länger als die anderen Formen; beim Erwärmen geht er in trübe, undefinierbare Massen über, die langsam je nach der Temperatur eine der gewöhnlichen Formen bilden. Auch bei Zimmertemperatur entsteht durch Umwandlung mittels Schwefelkohlenstoff leicht die Mitscherlichsche Form.

6. Trichitischer Schwefel ist die unbeständigste Form und entsteht aus stark erhitzten und schnell abgekühlten Präparaten.

Von den früher bekannten Schwefelformen ist die dritte Modifikation von Muthmann sehr wahrscheinlich mit dem konzentrisch-schaligen (3) identisch, während die vierte Form Muthmanns hier nicht auftritt. Nimmt man hierzu eine hexagonal-rhomboedrische Form, welche Engel (Compt. rend. **112**, 866) entdeckt hat, so sind zur Zeit mindestens acht verschiedene krystallinische Formarten des Schwefels sichergestellt, wozu noch mehrere flüssige kommen.

Der Verf. bemerkt bei dem Überblick über die verschiedenen Umwandlungen, dass das Gesetz vom Erstauftreten der unbeständigeren Formen hier eine ausgezeichnete Bestätigung finde. „Dieser Satz zeigt sich bestätigt nicht nur für den Übergang des geschmolzenen Schwefels in eine krystallisierte Modifikation, sondern auch für die Umwandlung einer der krystallisierten unbeständigen Modifikationen bei höherer Temperatur".

Der Abhandlung sind 7 schöne Tafeln photographischer Aufnahmen beigegeben, welche die Selbständigkeit der verschiedenen Formen ins Licht setzen.

W. O.

---

14. Untersuchungen über das Brechungsverhältnis des Äthyläthers in der Nähe des kritischen Punktes von B. Galitzin und J. Wilip (Bull. Ac. Imp. St. Petersburg V, **11**, 117—196. 1899). Der Brechungskoëffizient wurde nach zwei Methoden bestimmt. Die erste, genannt die Linsenmethode, besteht in der Messung der scheinbaren Breite eines hinter einer cylindrischen Röhre befindlichen Streifens. Ist R_2 der innere, R_1 der äussere Radius des Rohres, n_2 der Brechungskoëffizient des Glases, n_1 der der Luft und x der der darin befindlichen Flüssigkeit, y die wirkliche und y_1 die scheinbare, durch das gefüllte Rohr gemessene Breite des Streifens, so gilt folgende Formel:

$$1/x = A + B/y_1$$

$$\text{wo } A = \frac{1}{n_2}(1 - R_2/R_1) + R_2/2n_1R_1 \text{ und } B = R_2y/2n_1R_1.$$

Die Verff. zeigen, dass man selbst mit einem gewöhnlichen, nicht besonders cylindrisch geschliffenen Rohr recht gute Bestimmungen machen kann.

Die zweite oder Primenmethode besteht darin, dass in das Rohr ein spitzes kleines Prisma gethan wird, dessen brechende Kante senkrecht zur Rohraxe steht, und die Ablenkung gemessen wird. Sie ist weniger bequem anzuwenden.

Ferner wird ein Thermostat beschrieben, in welchem die gewünschte Temperatur dadurch hervorgebracht wird, dass Naphtalin unter bestimmtem Drucke siedet. Der Dampfmantel umgiebt einen mit Glycerin gefüllten Flüssigkeitsmantel, und dieser umschliesst wieder einen Luftmantel, welcher das Rohr enthält. Durch kräftiges Rühren gelingt es, die Temperatur gleichförmig und konstant zu halten. Im Inneren des Rohres befindet sich in der Flüssigkeit gleichfalls ein eiserner

Rührer, der durch einen Elektromagnet in Bewegung gesetzt wird. Der Verf. betont besonders die Wichtigkeit dieser Einrichtung.

Trägt man die Brechungskoëffizienten der zusammengehörigen Phasen als Funktion der Temperatur ab, so erhält man eine parabelförmige Kurve, die an die der Dichten erinnert. Die längste Abscisse dieser Kurve giebt die kritische Temperatur, und es wird gezeigt, dass sich diese auf 0·1° genau bestimmen lässt.

Für Äther wurde 193·8—193·9° gefunden; aus einer anderen Untersuchung über die Dichte des Äthers in der Nähe des kritischen Punktes hatten sich die kritischen Daten Temperatur = 193·61°, Druck = 36·28 Atm., Volum = 3·84 ccm ergeben.

In dem Gebiete 192·7—197·3° sind mehrere Beobachtungen erhalten worden, in denen der Äther bei gleichem Volum bald flüssig, bald dampfförmig war. Trägt man ohne Rücksicht darauf die Punkte in ein Koordinatensystem Volumbrechung, so erhält man eine stetige Linie, zum Zeichen, dass der Brechungskoëffizient nur eine Funktion des Volums, aber in dem fraglichen Gebiete keine der Temperatur und des Druckes ist.

Die Berechnung der erhaltenen Ergebnisse nach der Formel von Lorentz zeigt, dass die Konstante für die flüssige Phase etwas grösser ist, als für die Dampfphase; doch ist der Unterschied nicht gross. Der Mittelwert ist 0·3025. Bei niederen Temperaturen beträgt die Konstante 0·3010 (10°), 0·3012 (20°), 0·3054 (100°); die Formel gilt also in der That über ein sehr weites Gebiet.

In den Versuchen, bei welchem der elektromagnetische Rührer im Rohre nicht zur Anwendung gelangte, machte sich in der Nähe oberhalb des kritischen Punktes eine grosse Veränderlichkeit des Brechungskoëffizienten nach der Höhe geltend. Eine Rechnung zeigt, dass dies nicht auf die Wirkung der Schwere zurückgeführt werden kann. Auch die Möglichkeit, dass durch Spuren Luft die Unterschiede hervorgebracht sind, wird als unwahrscheinlich zurückgewiesen, und die Verff. halten es für wahrscheinlich, dass thatsächlich der kritische Zustand sich nicht augenblicklich herstellt, und dass hier Verzögerungen vorliegen, die erst beim Durchrühren ausgeglichen werden.

Die nach der Prismenmethode ausgeführten Beobachtungen bestätigen die nach der ersten gewonnenen. *W. O.*

---

15. **Die Plastizität der festen Körper und ihre Beziehung zur Bildung der Gesteine** von N. Spring (Bull. Ac. Roy. de Belgique 1899, 790—815). Die über einen langen Zeitraum ausgedehnten Forschungen des Verf. finden sich hier in bequemer Übersicht für das Verständnis weiterer Kreise zusammengefasst. Die Abhandlung ist dadurch ein bequemes Hilfsmittel, um den Übergang dieser interessanten Thatsachen in die tägliche Chemie der Lehrbücher und Vorlesungen zu erleichtern, die sie längst verdient haben. *W. O.*

---

16. **Über die Beeinflussung der Eiweisskoagulation durch stickstoffhaltige Substanzen** von K. Spiro (Zeitschr. f. physiol. Chemie **30**, 182—189, 1900). Die Ausfällung des Eiweisses durch Erhitzen wird, wie der Verf. fand, und aus vereinzelten älteren Beobachtungen schon ersichtlich war, durch die Anwesenheit „indifferenter“ Stoffe wesentlich beeinflusst. Als Verfahren zum Nachweis der Ge-

rinnung wurde das Undurchsichtigwerden der Flüssigkeit benutzt, wobei die Buchstaben eines hinter die Lösung gehaltenen Druckes unerkennbar wurden. Meist wurde mit Hühnereiweiss gearbeitet; da die Konzentration des Eiweisses einen merklichen Einfluss auf die Gerinnungstemperatur hat, so wurde diese konstant gehalten.

Dass Cholin Eiweiss löst und gelöstes an der Fällung verhindert, war bekannt. Ebenso verhält sich Piperidin. Pyridin fällt dagegen Eiweiss, ebenso Anilin; beide wirken unter Umständen auch lösend. Gleich diesem verhält sich *o*-Toluidin, nicht fällend wirkt dagegen *p*-Toluidin. Ebenso heben Nitrogruppen die Wirkung auf. Urethan fällt in konzentrierter Lösung Eiweiss, doch bleibt beim Sieden ein Teil in Lösung. Formamid erhöht bei niedriger Konzentration die Gerinnungstemperatur und setzt sie bei höherer herab. Bei 25° wirkt es fällend. Auch Harnstoff verzögert die Gerinnung; die gleiche Einwirkung haben die Senföle.

Die Ursache dieses Verhaltens sucht der Verf. in den schwach basischen Eigenschaften der genannten Stoffe, durch welche eine Wirkung ähnlich der lösenden der Alkalihydroxyde hervorgerufen wird. Dies wird insbesondere beim Harnstoff dadurch belegt, dass sich ein Antagonismus zwischen der Wirkung der Essigsäure und des Harnstoffs nachweisen lässt; die gerinnungsbefördernde Wirkung der ersten wird durch letzteren aufgehoben, allerdings wegen der schwachen Basizität des Wasserstoffs erst bei grossen Konzentrationen. Die Wirkung der Senföle wird auf ihre Fähigkeit, mit Amidoverbindungen leicht zu reagieren, zurückgeführt. *W. O.*

---

17. Weitere Versuche über die Translationsfähigkeit des Eises von O. Mügge (Neues Jahrb. f. Miner. 1900, II, 80—98). Durch Belastungsversuche an passend geschnittenen Eisstücken wurde festgestellt, dass parallel der Basisfläche bereits bei Drucken um 1·5 Atm. eine Translationsverschiebung eintritt. Diese ist von der Plastizität infolge von Druckschmelzung dadurch wesentlich verschieden, dass sie von der Temperatur nicht erheblich abhängt. Bei einer Orientierung des Druckes in solchem Sinne, dass er senkrecht zu den basischen Gleitflächen wirkte, waren rund 70 Atm. zu einer messbaren Verschiebung erforderlich. Innerhalb der Basisfläche sind Verschiebungen nach allen Richtungen möglich; insbesondere können leicht Verdrehungen eines Cylinders ausgeführt werden, dessen Axe senkrecht zur Basis steht. *W. O.*

---

18. Übt der Magnetismus einen Einfluss auf die Intensität der Phosphorescenz aus? von A. de Hemptinne (Bull. Ac. Roy. de Belgique 1900, 356—359). Versuche mit phosphoreszierendem Schwefelcalcium und Schwefelzink führten zu negativen Ergebnissen, sowohl bei unmittelbarer Beobachtung, wie mittels des Phosphoroskops. Da die letztere Methode sehr empfindlich ist, und ein starkes Feld von 30000 cm-g-Sek. Einheiten gebraucht wurde, so ist die fragliche Wirkung, wenn vorhanden, äusserst gering. *W O.*

Dampfdrucke ternärer Gemische.

Von

F. A. H. Schreinemakers.

Theoretischer Teil: Vierte Abhandlung.

(Fortsetzung von Kapitel III: Die heterogenen Gemische.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

D. Das Dreiphasensystem $L_1 + L_2 + D$.

In der vorigen Abhandlung haben wir gesehen, dass das Dreiphasensystem: $L_1 + L_2 + D$ entweder bei konstanter Temperatur betrachtet werden kann, so dass man den Druck fortwährend ändern muss, oder bei konstantem Druck, wobei man die Temperatur fortwährend ändern muss.

Betrachten wir erst das Dreiphasensystem: $L_1 + L_2 + D$ bei konstanter Temperatur. In der vorigen Abhandlung haben wir gesehen, dass die Zusammensetzungen der drei Phasen, nämlich der zwei flüssigen Phasen L_1 und L_2 und der Dampfphase D angegeben werden durch die drei Berührungspunkte einer dreifachen Berührungsebene der ζ-Fläche. Die beiden Berührungspunkte mit dem Flüssigkeitsmantel a_1 und a_2 geben die Zusammensetzungen der zwei flüssigen Schichten L_1 und L_2 an und der Berührungspunkt a mit dem Dampfmantel die Zusammensetzung der Dampfphase D.

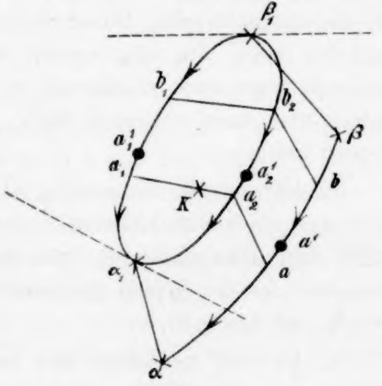


Fig. 1.

Halten wir die Temperatur konstant, und ändern wir den Druck ein wenig. Die beiden Mäntel der ζ-Fläche werden dann auch ihre Lage ein wenig ändern und ebenso die drei Projektionen der drei Berührungspunkte. Es werden also bei Druckänderung bei konstanter Temperatur die drei Punkte a_1, a_2 und a drei Kurven bilden, wie in Fig. 1 durch $\alpha_1\, a_1\, b_1\, \beta_1$, $\alpha_1\, a_2\, b_2\, \beta_1$ und $\alpha\, a\, b\, \beta$ angegeben. Dieses bedeutet, dass bei

einem bestimmten Druck zwei Schichten mit der Zusammensetzung a_1 und a_2 im Gleichgewicht sein können miteinander und mit Dampf der Zusammensetzung a; bei einem anderen Druck hat man zwei andere flüssige Schichten, z. B. b_1 und b_2, welche mit einem Dampf der Zusammensetzung b im Gleichgewicht sind u. s. w. In α_1 werden die beiden Schichten identisch, sie bilden also eine kritische Phase; diese kritische Lösung ist bei einem bestimmten Druck, nämlich dem kritischen Druck im Gleichgewicht mit dem Dampf α. Ebenso kann der Dampf β bei dem kritischen Druck (natürlich einem anderen als in α) mit der kritischen Lösung β_1 im Gleichgewicht sein.

Es werden also die Zusammensetzungen der drei Phasen des Systems: $L_1 + L_2 + D$ durch drei Kurven angegeben. Man kann die Kurve $\alpha a b \beta$, welche die Zusammensetzungen der Dämpfe angiebt, die mit zwei flüssigen Schichten im Gleichgewicht sein können, die „Dampfkurve des Dreiphasensystems" nennen; die beiden anderen Kurven „die Flüssigkeitskurven des Dreiphasensystems".

In der vorigen Abhandlung habe ich schon besprochen, dass die Flüssigkeitskurven des Dreiphasensystems nicht mit den Binodalkurven zusammenfallen, sondern von diesen verschieden sind. Für eine Binodalkurve ist nämlich die Temperatur und der Druck konstant; für die hier betrachteten Flüssigkeitskurven des Dreiphasensystems ist wohl die Temperatur noch konstant, aber der Druck ändert sich in jedem Punkt. Da jedoch im allgemeinen der Einfluss einer Druckänderung auf die Lage der Binodalkurven nur sehr klein ist, so werden, wenn der Druck nicht innerhalb allzu weiter Grenzen variiert, die diesem verschiedenen Drucke angehörenden Binodalkurven nur sehr wenig voneinander verschieden sein. Im allgemeinen wird die Flüssigkeitskurve des Dreiphasensystems auch annähernd mit einer der Binodalkurven zusammenfallen; man kann sie dann auch „Binodalkurve unter eigenem Dampfdruck" nennen.

In der vorigen Abhandlung haben wir gesehen, dass, was die Druckänderung einer Binodalkurve unter eigenem Dampfdruck entlang anbetrifft, drei Hauptfälle zu erwarten sind. Nennen wir nämlich die Dampfdrucke der beiden kritischen Phasen α_1 und β_1 (Fig. 1) kritische Drucke, so hat man:

1. Es tritt zwischen den beiden kritischen Drucken weder ein Maximum, noch ein Minimum des Dampfdruckes auf.

2. Es tritt zwischen den beiden kritischen Drucken ein Maximum des Dampfdruckes auf.

3. Es tritt zwischen den beiden kritischen Drucken ein Minimum des Dampfdruckes auf.

Betrachten wir erst den ersten Fall, und nehmen wir bestimmtheitshalber an, der Druck sei in α_1 grösser als in β_1, so dass der Druck der Binodalkurve unter eigenem Dampfdruck entlang in der Richtung der Pfeilchen zunimmt.

Nehmen wir die beiden Schichten a_1 und a_2 der Fig. 1, welche bei einem bestimmten Druck mit Dampf im Gleichgewicht sein können. Die Zusammensetzung des Dampfes ist durch a angegeben. Welche Lage muss der Punkt a jedoch haben in Hinsicht auf die Lage der Geraden $a_1 a_2$? In Fig. 1 ist a an derjenigen Seite der Geraden $a_1 a_2$ gezeichnet, wo der Faltenpunkt α_1 liegt, also an der Seite von $a_1 a_2$, in welcher, der Binodalkurve entlang der Druck zunimmt. Dass dieses im allgemeinen auch der Fall sein muss, kann man auf folgende Weise zeigen. Denken wir uns nämlich die beiden flüssigen Schichten a_1 und a_2 unter einem Sauger aufgeschlossen. Sei die Zusammensetzung dieses Komplexes in Fig. 1 durch den Punkt k auf der Geraden $a_1 a_2$ angegeben. Bewegen wir den Sauger jetzt ein wenig in die Höhe; bei dieser Volumenzunahme wird im allgemeinen Dampf entstehen, und die beiden Schichten ändern ihre Zusammensetzung ein wenig. Sie werden also in Fig. 1 nicht mehr durch die beiden Punkte a_1 und a_2 angegeben, sondern durch zwei andere Punkte, ganz in der Nähe und natürlich auf der Kurve $\alpha_1 a_1 b_1 \beta_1 b_2 a_2$. Um die Lage dieser beiden neuen Punkte zu finden, bedenke man, dass bei der Bewegung des Saugers in die Höhe der Druck abnehmen muss. Da wir angenommen haben, dass von a_1 und a_2 aus der Druck in der Richtung von α_1 zunimmt und also in der Richtung nach β_1 abnimmt, so müssen die beiden Punkte sich in der Richtung nach β_1 verschoben haben. Nehmen wir an, dass die beiden neuen Schichten durch a_1' und a_2' angegeben werden. Da diese beiden Schichten a_1' und a_2' und der Dampf aus dem Komplex k entstanden sind, so muss k also innerhalb des Dreiecks liegen mit den Eckpunkten a_1', a_2' und dem Punkt, welcher die Zusammensetzung des Dampfes angiebt. Es muss dieser letztere Punkt also an derselben Seite der Geraden $a_1' a_2'$ liegen wie der Faltenpunkt α; der Dampf kann also eine Zusammensetzung haben, wie durch den Punkt a' angegeben. Man erhält also: die beiden Schichten a_1' und a_2' können im Gleichgewicht sein mit dem Dampf a'; bei einem höheren Druck sind die beiden Schichten a_1 und a_2 im Gleichgewicht mit dem Dampf a, und bei einem niedrigeren Druck können die beiden Schichten b_1 und b_2 mit dem Dampf b im Gleichgewicht sein.

Man kann also sagen: „die Dampfphase, welche mit zwei flüssigen Schichten im Gleichgewicht ist, hat eine solche Zusammensetzung, dass sie durch einen Punkt angegeben wird an derjenigen Seite der Geraden, welche die beiden Schichten verbindet, in welchen der Binodalkurve entlang der Dampfdruck zunimmt.“

In Fig. 1 haben wir angenommen, dass die Dampfkurve $\alpha a b \beta$ ganz ausserhalb der Flüssigkeitskurve liegt; es ist wohl natürlich, dass sie diese auch schneiden kann. Man denke sich z. B. den Punkt β innerhalb der Binodalkurve und α auf den Platz, wo er jetzt gezeichnet ist; es werden die Kurven einander dann in einem Punkt schneiden. Dieser Schnittpunkt hat jedoch keine besondere Bedeutung; er bedeutet nur, dass es unter allen Dampfphasen, welche mit zwei flüssigen Schichten im Gleichgewicht sein können, zufälligerweise eine giebt, welche dieselbe Zusammensetzung hat, wie eine dieser Schichten. Dieser Dampf ist jedoch nicht mit dieser Schicht derselben Zusammensetzung im Gleichgewicht, sondern mit zwei ganz anderen Schichten.

Nehmen wir jetzt den zweiten Fall, nämlich: es tritt zwischen den beiden kritischen Dampfdrucken ein Maximum des Dampfdruckes auf. In Fig. 2 ist dieser Fall gezeichnet. Die Kurve $\alpha_1 a_1 \beta_1 a_2$ ist wieder die Binodalkurve unter eigenem Dampfdruck und $\alpha a \beta$ die Dampfkurve. Der Druck nimmt in der Richtung der Pfeilchen zu, so dass das Dreiphasensystem: $a_1 + a_2 + a$ dem Maximum des Druckes angehört. Es müssen jetzt diese drei Phasen, wie wir in der vorigen Abhandlung gesehen haben, durch drei auf einer Geraden liegende Punkte angegeben werden. In Fig. 2 habe ich angenommen, dass die Dampfphase a eine solche Zusammensetzung hat, dass eine der Schichten, nämlich a_2, aus Dampf und der anderen Schicht gebildet werden kann; ich hätte den Punkt a jedoch auch zwischen den beiden Punkten a_1 und a_2 nehmen können, so dass der Dampf aus den beiden Schichten entstehen könnte.

Es wird in Fig. 2, ebenso wie in Fig. 1, die zu einander gehörenden Phasen durch eine Gerade verbunden, nämlich die beiden flüssigen Schichten und eine dieser Schichten mit dem Dampf. Was die Lage der Dampfphasen anbetrifft, so sieht man in Fig. 2, dass jede dieser, in Übereinstimmung mit dem hiervon Gesagten, eine Lage hat an derjenigen Seite der Geraden, welche die beiden flüssigen Schichten verbindet, nach welcher der Druck zunimmt.

Nehmen wir den dritten Fall, nämlich dass zwischen den beiden kritischen Dampfdrucken ein Minimum des Druckes auftritt. In Fig. 3 ist dieser Fall gezeichnet, und man sieht leicht, dass der Druck in der

Richtung der Pfeilchen zunehmen muss. Es ist das Dreiphasensystem $a_1 + a_2 + a$, das dem Minimumdampfdruck angehört, so dass die drei Punkte a_1, a_2 und a wieder auf einer Geraden liegen müssen; der Punkt a kann natürlich auch zwischen den beiden Punkten a_1 und a_2 liegen. Es sind wieder die zu einander gehörenden Phasen durch Gerade verbunden, und, wie man sieht, hat jede Dampfphase wieder eine solche Zusammensetzung, dass sie durch einen Punkt angegeben wird an derjenigen Seite der Geraden, welche die beiden flüssigen Schichten verbindet, nach welcher der Dampfdruck zunimmt.

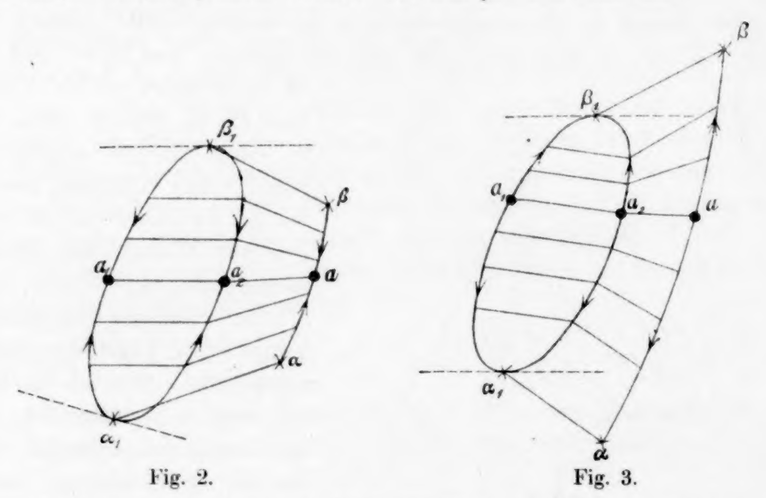


Fig. 2. Fig. 3.

Vergleichen wir die drei Fälle der Figg. 1, 2 und 3 miteinander. Bringen wir in den drei Figuren die Tangenten an in den Faltenpunkten α_1 und β_1, und vergleichen wir die Lagen der Dampfkurven mit denjenigen der Flüssigkeitskurven. Die Flüssigkeitskurve liegt zwischen den beiden Tangenten in den Punkten α_1 und β_1; die Lage der Dampfkurve in Hinsicht auf diese beiden Tangenten ist in den Figg. 1, 2 und 3 jedoch ganz anders. Man kann sagen, dass, wenn in dem Dreiphasensystem $L_1 + L_2 + D$ weder ein Maximum, noch ein Minimum des Dampfdruckes auftritt, die Dampfkurve in Hinsicht auf die Flüssigkeitskurve verschoben ist in derjenigen Richtung, in welcher der Druck zunimmt (Fig. 1). Tritt in dem Dreiphasensystem $L_1 + L_2 + D$ ein Maximum des Druckes auf (Fig. 2), so ist die Dampfkurve in Hinsicht auf die Flüssigkeitskurve zusammengedrängt, und in dem Fall der Fig. 3, nämlich wenn in dem Dreiphasensystem ein Minimum des Dampfdruckes auftritt, ist die Dampfkurve in Hinsicht auf die Flüssigkeitskurve ausgebreitet.

Aus den drei Fällen der Fig. 1, 2 und 3 kann man jetzt viele besondere Fälle ableiten. Nehmen wir z. B. Fig. 1. Wir haben bei der Ableitung dieser Fig. angenommen, dass die Binodalkurve unter eigenem Dampfdruck sich nicht bis in einer Seite des Dreiecks fortsetzt. Ist dies wohl der Fall, so erhält man z. B. die Fig. 4. Die Binodalkurve unter eigenem Dampfdruck endet in den zwei Punkten c_1 und c_2 auf der Seite *W-Ph*; die Dampfkurve endet ebenfalls in einem Punkt *c* auf dieser Seite.

Es sind also die beiden binären Schichten c_1 und c_2 mit einem binären Dampf der Zusammensetzung *c* im Gleichgewicht. Denken wir uns die Fig. 4 gezeichnet für eine Temperatur von 56·5° und sei *W* = Wasser, *Ac* = Aceton und *Ph* = Phenol. Wie ich in einer vorigen experimentellen Arbeit mitgeteilt habe[1]), hat bei 56·5° der mit den beiden nur Wasser und Phenol enthaltenden Schichten c_1 und c_2, im Gleichgewicht seiende Dampf eine Lage wie durch *c* angegeben. Wie ich in einer folgenden experimentellen Arbeit ausführlich mitteilen will, hat die Binodalkurve unter eigenem Dampfdruck bei 56·5° eine Lage wie schematisch durch $c_1 a_1 c_2$ angegeben mit dem Faltenpunkt a_1. Der Druck nimmt dieser Kurve entlang in der Richtung der Pfeilchen zu nämlich von c_1 und c_2 nach a_1. In c_1 und c_2 ist der Dampfdruck nämlich 126 mm und nimmt in der Richtung nach a_1 bis oberhalb 300 mm zu. Die Dampfkurve hat annähernd eine Lage, wie durch ca angegeben; der Dampf, welcher mit zwei flüssigen Schichten im Gleichgewicht ist, enthält nur wenig Phenol, so dass diese Kurve ganz unterhalb der Binodalkurve unter eigenem Dampfdruck liegt. (Es ist jedoch auch noch möglich, dass die Kurve ca die Kurve $c_2 a_1$ in zwei einander ganz nahe liegenden Punkten schneidet; die Analysen der Dämpfe sind jedoch nicht genügend genau, um dieses sicher feststellen zu können). Der Dampf enthält jedoch eine grosse Menge Aceton, viel mehr als in jeder der beiden Schichten, womit er im Gleichgewicht ist, auftritt. Es liegen

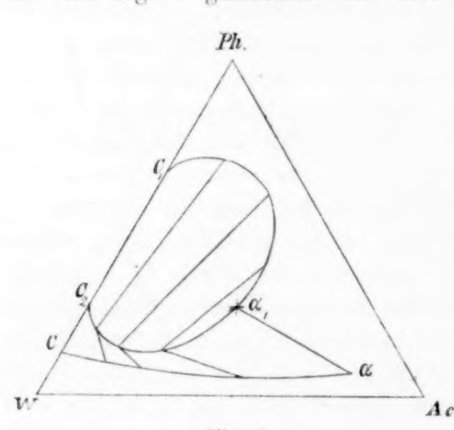


Fig. 4.

[1]) Diese Zeitschr. **35**, 459 (1900).

also, wie in Fig. 4 auch angegeben, die Dämpfe an derjenigen Seite der Geraden, welche die beiden Schichten miteinander verbinden, nach welcher der Dampfdruck zunimmt. Dieses ist also mit der vorigen Ableitung ganz in Übereinstimmung.

Es kann natürlich auch sein, dass eine Binodalkurve unter eigenem Dampfdruck sich bis in zwei Seiten des Dreiecks fortsetzt; wie ich in einer vorigen Arbeit (l. c.) schon mitgeteilt habe, tritt dieser Fall auf im System: Wasser—Phenol—Anilin. Natürlich endet die Dampfkurve dann auch auf den zwei Seiten des Dreiecks.

Im vorigen haben wir die drei Hauptfälle, welche bei dem Dreiphasensystem $L_1 + L_2 + D$ auftreten können, besprochen. Wir haben abgeleitet, an welcher Seite einer Geraden, welche die beiden Schichten verbindet, der Dampf liegen muss, welcher mit diesen beiden Schichten im Gleichgewicht sein kann, und damit die vorigen Figuren abgeleitet. In welcher Richtung die drei Phasen bei Druckänderung ihre Zusammensetzung ändern werden, das werden wir jetzt untersuchen.

Für das Gleichgewicht zwischen einer Flüssigkeit und Dampf fanden wir im vorigen die Bedingungen:

$$\zeta_1 - x_1 \frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1} - y_1 \frac{\partial \zeta_1}{\partial y_1} = \zeta - x\frac{\partial \zeta}{\partial x} - y\frac{\partial \zeta}{\partial y}\ \frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1} = \frac{\partial \zeta}{\partial x} \text{ und } \frac{\partial \zeta_1}{\partial y_1} = \frac{\partial \zeta}{\partial y}.$$

Man sieht also leicht, dass man für die Gleichgewichtsbedingungen des Dreiphasensystems $L_1 + L_2 + D$ die folgenden Gleichungen erhalten wird:

$$\left.\begin{array}{l} \zeta_1 - x_1 \frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1} - y_1 \frac{\partial \zeta_1}{\partial y_1} = \zeta_2 - x_2 \frac{\partial \zeta_2}{\partial x_2} - y_2 \frac{\partial \zeta_2}{\partial y_2} = \zeta - x\frac{\partial \zeta}{\partial x} - y\frac{\partial \zeta}{\partial y} \\ \frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1} = \frac{\partial \zeta_2}{\partial x_2} = \frac{\partial \zeta}{\partial x} \qquad \frac{\partial \zeta_1}{\partial y_1} = \frac{\partial \zeta_2}{\partial y_2} = \frac{\partial \zeta}{\partial y} \end{array}\right\} \cdot \quad (1)$$

Man kann auch, um die Zusammensetzung der Phasen des Systems $L_1 + L_2 + D$ zu erhalten, eine dreifache Berührungsebene anbringen. Nennen wir die drei Berührungspunkte auf der ζ-Fläche: $(x_1 y_1)$, $(x_2 y_2)$ und $(x y)$, so findet man, dass diese Koordinaten den vorigen sechs Gleichungen (1) genügen müssen. Man kann die Lage der drei Punkte $(x_1 y_1) = L_1$, $(x_2 y_2) = L_2$ und $(x y) = D$, also noch als eine Funktion des Druckes P betrachten, und die Temperatur konstant halten, wie wir im vorigen auch gethan haben. Aus den Gleichungen (1) leiten wir ab:

$$\left.\begin{array}{l} [r(x - x_1) + s(y - y_1)]\,dx + [s(x - x_1) + t(y - y_1)]\,dy = V_{0 \cdot 1}\,dp \\ [r(x - x_2) + s(y - y_2)]\,dx + [s(x - x_2) + t(y - y_2)]\,dy = V_{0 \cdot 2}\,dp \end{array}\right\}, \quad (2)$$

worin:

$$V_{0\cdot1} = V - V_1 + (x_1 - x)\frac{\partial V}{\partial x} + (y_1 - y)\frac{\partial V}{\partial y},$$

und:

$$V_{0\cdot2} = V - V_2 + (x_2 - x)\frac{\partial V}{\partial x} + (y_2 - y)\frac{\partial V}{\partial y}.$$

Aus den beiden Gleichungen (2) können wir dx und dy lösen; wir werden ihnen doch erst eine einfachere Gestalt geben. Nehmen wir nämlich als **X**-Axe die Gerade an, welche durch die beiden Punkte geht, welche die Zusammensetzung der beiden Schichten angeben, also die Gerade $L_1 L_2$; wir nehmen weiter als positive Richtung die Richtung von L_1 nach L_2, so dass $x_2 > x_1$. Als **Y**-Axe nehmen wir eine Gerade senkrecht auf der **X**-Axe an und nehmen die Richtung positiv an, in welcher der Punkt **D** liegt. In Fig. 5 habe ich vier Dreiecke gezeichnet; die Punkte 1 und 2 geben die Zusammensetzung der zwei flüssigen Schichten L_1 und L_2 an, oder die Projektionen der beiden Berührungspunkte mit dem Flüssigkeitsmantel; Punkt **D** giebt die Zusammensetzung des Dampfes oder die Projektion des Berührungspunktes mit dem Dampfmantel an. In jedem der vier Dreiecke wird für die **X**-Axe also die Gerade 1—2 genommen in der Richtung von 1 nach 2; die positive Richtung der **Y**-Axe ist in dem Dreieck I die Richtung von **B** nach **A**, dies ist auch der Fall im Dreieck IV; in den beiden Dreiecken II und III muss für die positive Richtung der **Y**-Axe jedoch die Richtung von **B** nach **C** angenommen werden.

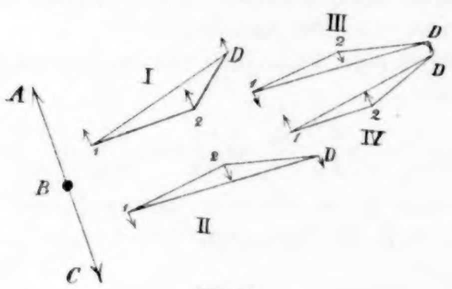


Fig. 5.

Da die **X**-Axe durch die beiden Punkte 1 und 2 angenommen wird, so ist $y_1 = 0$ und $y_2 = 0$, so dass aus den beiden Gleichungen (2) folgt:

$$\left.\begin{array}{l}[r(x-x_1)+sy]\,dx+[s(x-x_1)+ty]\,dy=V_{0\cdot1}\,dp\\ [r(x-x_2)+sy]\,dx+[s(x-x_2)+ty]\,dy=V_{0\cdot2}\,dp\end{array}\right\}. \quad (3)$$

Wir können die beiden Gleichungen (3) schreiben, wie folgt:

$$\left.\begin{array}{l}y(x_2-x_1)(r\,dx+s\,dy)=y(V_{0\cdot1}-V_{0\cdot2})\,dp\\ y(x_2-x_1)(s\,dx+t\,dy)=[(x-x_1)V_{0\cdot2}-(x-x_2)V_{0\cdot1}]\,dp\end{array}\right\}.(4)$$

und wenn wir weiter $rt - s^2 = f$ setzen, so erhält man leicht:

$$\left.\begin{aligned} y(x_2-x_1)f\frac{dx}{dp} &= [s(x-x_2)+ty]\,V_{0\cdot1} - [s(x-x_1)+ty]\,V_{0\cdot2} \\ y(x_2-x_1)f\frac{dy}{dp} &= -[r(x-x_2)+sy]\,V_{0\cdot1} + [r(x-x_1)+sy]\,V_{0\cdot2} \end{aligned}\right\} . \quad (5)$$

Mit Hilfe der Werte von $V_{0\cdot1}$ und $V_{0\cdot2}$, worin y_1 und y_2 gleich Null zu setzen ist, findet man:

$$\left.\begin{aligned} y(x_2-x_1)f\frac{dy}{dp} = {} & r[(x_2-x_1)V+(x-x_2)V_1+(x_1-x)V_2] + \\ & y\left[s\left\{V_1-V_2+(x_2-x_1)\frac{\partial V}{\partial x}\right\}-r(x_2-x_1)\frac{\partial V}{\partial y}\right] \end{aligned}\right\} . \quad (6)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann man in Fig. 5 untersuchen, in welcher Richtung, der Linie AC parallel, der Punkt D sich bei Druckänderung bewegen wird. Die Grösse $f = rt - s^2$ ist positiv; y ist ebenfalls immer positiv, so dass das Zeichen von $\frac{dy}{dp}$ dem Zeichen des zweiten Gliedes der Gleichung (6) gleich ist. Ist das zweite Glied positiv, so wird der Punkt D sich also bei Druckerhöhung in der positiven Richtung der Y-Axe bewegen; in den Dreiecken I und IV also in der Richtung von B nach A; in den Dreiecken II und III also in der Richtung von B nach C. In dem Fall, dass das zweite Glied der Gleichung (6) negativ ist, bewegen die Punkte D sich in entgegengesetzter Richtung. Wenn das zweite Glied der Gleichung (6) jedoch Null ist, so wird ebenfalls $\frac{dy}{dp} = 0$, und bei Druckänderung bewegt der Punkt D sich also nicht mehr der Geraden AC parallel; da jedoch im allgemeinen $\frac{dx}{dp}$ nicht gleich Null ist, so wird der Punkt D sich nur allein in der Richtung der Geraden 1—2 verschieben; die Dampfkurve wird also in diesem Punkt ein Element haben der Geraden, welche die beiden flüssigen Schichten 1 und 2 verbindet, parallel. In den vorigen Figg. 1, 2, 3 und 4 habe ich einen solchen Fall nicht angenommen.

Denken wir uns, dass die drei Punkte 1, 2 und D auf einer Geraden liegen; es ist dann $y = 0$, und das zweite Glied der Gleichung (6) wird also: $r[(x_2-x_1)V+(x-x_2)V_1+(x_1-x)V_2]$.

Nun ist der mit r multiplizierte Koëffizient die Volumenzunahme, wenn $x_2 - x_1$ Mengen Dampf entstehen bei einer Reaktion zwischen den beiden flüssigen Schichten; es ist also das zweite Glied positiv, und im allgemeinen wird es auch noch positiv sein, wenn die drei Punkte 1, 2 und D nur noch annähernd auf einer Geraden liegen. Liegen die

drei Punkte auf einer Geraden, so folgt aus (6), dass $\frac{dp}{\partial y} = 0$ und also, dass der Druck ein Maximum oder Minimum ist. Diesen Fall hat man in den Punkten a_1, a_2 und $\boldsymbol{a}$ der Figg. 2 und 3.

Betrachten wir jetzt die Dreiecke der Fig. 5, und setzen wir voraus, dass der Punkt D nicht weit von der Geraden $1-2$ entfernt ist, so dass y sehr klein und das zweite Glied der Gleichung (6) also positiv ist. Es folgt dann auch $\frac{dy}{dp}$ positiv, so dass der Punkt D sich bei Druckerhöhung in solcher Richtung bewegen muss, dass y grösser wird. In Fig. 5 ist die Richtung der Bewegung durch ein Pfeilchen angegeben. Die beiden Punkte D der beiden Dreiecke I und II entfernen sich also voneinander; diejenigen der beiden Dreiecke III und IV nähern einander jedoch.

Wir haben nur noch allein die Bewegung der Punkte D senkrecht auf die Gerade $1-2$ betrachtet; sie haben natürlich auch eine Bewegung dieser Geraden parallel, welche durch $\frac{dx}{dp}$ bestimmt ist. Wir können jedoch auch die Richtung der Dampfkurve in dem Punkt D bestimmen, wenn wir aus den beiden Gleichungen (5) $\frac{dy}{dx}$ lösen. Man findet:

$$\frac{dy}{dx} = - \frac{r(x_1 - x_2)\left((V - y\frac{\partial V}{\partial y}\right) - [r(x-x_2)+sy]V_1 + [r(x-x_1)+sy]V_2 + sy(x_1-x_2)\frac{\partial V}{\partial x}}{s(x_1 - x_2)\left((V - y\frac{\partial V}{\partial y}\right) - [s(x-x_2)+ty]V_1 + [s(x-x_1)+ty]V_2 + ty(x_1-x_2)\frac{\partial V}{\partial x}}$$

Wenn die drei Punkte wieder auf einer Geraden liegen, so ist $y = 0$, und man erhält:

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{r}{s}, \tag{7}$$

so dass die Richtung der Dampfkurve bestimmt ist. Wenn der Punkt D jedoch noch annähernd auf der Geraden 1—2 liegt, so ist y klein, und wenn man die Glieder mit y vernachlässigt, so findet man wieder die Formel (7), welche im allgemeinen also noch annähernd gilt, wenn D annähernd auf der Geraden 1—2 liegt. Nun ist im allgemeinen weder r noch s Null oder unendlich gross, so dass $\frac{dy}{dx}$ einen endlichen Wert hat.

Man kann also sagen:

„Wenn die drei Eckpunkte eines Dreiphasendreiecks annähernd auf einer Geraden liegen, so wird bei Druckerhöhung der Dampfpunkt sich von der anderen Seite des Dreiecks entfernen.“

Wir müssen jetzt noch die Bewegung der beiden Flüssigkeitspunkte des Dreiphasendreiecks untersuchen. Nehmen wir dazu an, der Index 2 giebt die Dampfphase und die Buchstaben mit dem Index 1, und ohne Index geben die beiden flüssigen Schichten an. Sei weiter, wie auch für jedes Dreieck in Fig. 5 angenommen, $x > x_1$. In Gleichung (6) ist $x_1 - x$ also negativ und da V_2 das Volumen des Dampfes angiebt, so sieht man, dass das zweite Glied der Gleichung (6) negativ ist, nämlich solange die drei Punkte des Dreiecks annähernd auf einer Geraden liegen. Wir erhalten also: $\frac{dy}{dp}$ negativ. Aus (7) folgt wieder, dass $\frac{dy}{dx}$ weder unendlich gross, noch Null wird. Es nähert sich also der Punkt ohne Index, in diesem Fall also der Flüssigkeitspunkt, bei Druckerhöhung der anderen Seite des Dreiecks, oder man kann auch sagen: der Flüssigkeitspunkt bewegt sich bei Druckerhöhung nach der Seite der Erzeugenden, welche die beiden Flüssigkeitspunkte verbindet, wo der Dampfpunkt liegt. In den vier Dreiecken der Fig. 5 ist $x > x_1$ genommen. Es kann jedoch auch sein, dass x kleiner als x_1 ist; man denke sich nämlich in einem Dreieck den Punkt D der Geraden ABC am nächsten. Es wird das zweite Glied der Gleichung (6) und also auch $\frac{dy}{dp}$ positiv. Wir leiten dann jedoch wieder ab, dass der Flüssigkeitspunkt sich bei Druckerhöhung in solcher Richtung bewegt, dass er an diejenige Seite der Erzeugenden, welche die beiden flüssigen Schichten verbindet, kommt, wo der Dampfpunkt liegt.

Die Bewegung der beiden Flüssigkeitspunkte ist also auch bekannt; nennen wir die Erzeugende, welche die beiden flüssigen Schichten des Dreiecks verbindet, die Seite $L-L$, so erhalten wir:

„Wenn die drei Eckpunkte eines Dreiphasensystems annähernd auf einer Geraden liegen, so werden bei Druckerhöhung die Flüssigkeitspunkte sich in solcher Richtung verschieben, dass sie an diejenige Seite der Seite $L-L$ des Dreiecks kommen, wo der Dampfpunkt liegt."

Nachdem wir gefunden haben, dass die Dampfpunkte D der Dreiecke in Fig. 5 bei Druckerhöhung eine Bewegung erhalten in der Richtung der Pfeilchen, können wir mit Hilfe des Vorigen auch die Richtung der Bewegung der beiden Flüssigkeitspunkte finden. Nehmen wir z. B. den Punkt 2; bei Druckerhöhung muss dieser sich also nach der Seite der Geraden 1—2 bewegen, wo sich der Punkt D befindet. Der Punkt 2 wird sich also bewegen in der Richtung, wie das Pfeilchen angiebt. (Wir betrachten nämlich allein die Bewegung in der

Richtung der Geraden ABC.) Man findet ebenso, dass die Richtung, worin der Punkt 1 sich bewegt, durch die Pfeilchen angegeben wird.

Betrachten wir erst die beiden Dreiecke III und IV der Fig. 5. Wie man sieht, nähern sie sich einander bei Druckerhöhung und fallen bei einem gewissen Druck zusammen, wobei die drei Eckpunkte in eine Gerade fallen. Es ist dies der Fall, wie in Fig. 2 angegeben; man sieht nämlich, dass auch in Fig. 2, ebenso wie in den Dreiecken III und IV der Fig. 5, die beiden Dreiecke einander den Dampfpunkt zuwenden. Auch sieht man, dass, wenn die beiden Dreiecke III und IV zusammenfallen, dieser Druck einen Maximalwert haben wird. Es kann, wie früher gesehen, ein solcher Fall auftreten, wenn der Dampfmantel die Regelfläche des Flüssigkeitsmantels berührt auf dem nach unten konvexen Teil. Aus den beiden Dreiecken I und II folgt, dass diese bei Druckerhöhung sich voneinander entfernen; bei Druckerniedrigung nähern sie also einander und fallen schliesslich zusammen. Dieser Druck ist also ein Minimumdruck. Wie man sieht, ist dieses in Übereinstimmung mit der Lage der Dreiecke in der Nähe der Geraden $a_1 a_2 a$ der Fig. 3, wo ebenfalls ein Druckminimum auftritt. Wie früher gesehen, kann dieser Fall auftreten, wenn der Dampfmantel die Regelfläche des Flüssigkeitsmantels in dem nach unten konkaven Teil berührt.

Die hiervon betrachteten Figg. 1, 2 und 3 gelten für den Fall, dass die Temperatur konstant bleibt. Ändert man die Temperatur ein wenig, so werden in jeder der drei Figuren die Kurven ihre Lage ein wenig ändern.

Nehmen wir nämlich wieder die Gleichungen (1). Wenn wir nicht allein den Druck, sondern auch die Temperatur ändern, so kann man hieraus ableiten:

$$\left.\begin{aligned}
&-(r_1 x_1 + s_1 y_1)\,dx_1 - (s_1 x_1 + t_1 y_1)\,dy_1 + (rx + sy)\,dx + (sx + ty)\,dy \\
&= \left[\eta_1 - \eta - x_1 \frac{\partial \eta_1}{\partial x_1} + x \frac{\partial \eta}{\partial x} - y_1 \frac{\partial \eta_1}{\partial y_1} + y \frac{\partial \eta}{\partial y}\right] dT + \Bigg[V - V_1 - x \frac{\partial V}{\partial x} \\
&\qquad\qquad + x_1 \frac{\partial V_1}{\partial x_1} - y \frac{\partial V}{\partial y} + y_1 \frac{\partial V_1}{\partial y_1}\Bigg] dT \\
&r_1\,dx_1 + s_1\,dy_1 - r\,dx - s\,dy = \left[\frac{\partial \eta_1}{\partial x_1} - \frac{\partial \eta}{\partial x}\right] dT + \left[\frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial V_1}{\partial x_1}\right] dP \\
&s_1\,dx_1 + t_1\,dy_1 - s\,dx - t\,dy = \left[\frac{\partial \eta_1}{\partial y_1} - \frac{\partial \eta}{\partial y}\right] dT + \left[\frac{\partial V}{\partial y} - \frac{\partial V_1}{\partial y_1}\right] dP
\end{aligned}\right\} \quad (8)$$

und weiter noch drei andere Gleichungen, in welchen statt des Index 1 der Index 2 stehen muss. Im ganzen erhalten wir also sechs Gleichungen mit den acht Variabeln $x\ y\ x_1\ x_2\ y_2\ P$ und T.

Aus den Gleichungen (8) erhält man durch Addition der drei Gleichungen, nachdem man die zweite mit x_1 und die dritte mit y_1 multipliziert hat:

$$[r(x-x_1)+s(y-y_1)]dx+[s(x-x_1)+t(y-y_1)]dy=-\eta_{0\cdot1}dT+V_{0\cdot1}dP \qquad (9)$$

Aus den drei anderen Gleichungen (8) nämlich aus denjenigen, worin statt des Index 1 der Index 2 steht, erhalten wir:

$$[r(x-x_2)+s(y-y_2)]dx+[s(x-x_2)+t(y-y_2)]dy=-\eta_{0\cdot2}dT+V_{0\cdot2}dP \qquad (10)$$

Diese beiden Gleichungen (9) und (10) gelten also für die Dampfkurve; für jede der beiden Flüssigkeitskurven des Dreiphasensystems kann man zwei ähnliche Gleichungen ableiten.

Wenn dP und dT bekannt sind, so kann man also aus (9) und (10) dx und dy bestimmen, und ebenso dx_1, dy_1, dx_2 und dy_2; es ist also die Verschiebung der Punkte der Dampf- und der beiden Flüssigkeitskurven bekannt, wenn der Druck und die Temperatur um einen bestimmten Wert geändert werden.

Betrachten wir den Faltenpunkt a_1 der Figg. 1, 2 oder 3. Diese kritische Lösung ist bei der angenommenen Temperatur T bei einem bestimmten Druck P mit dem Dampf a im Gleichgewicht. Gehen wir von der Temperatur T nach der Temperatur $T + dT$ über. Es werden dann die kritische Flüssigkeit a_1 und der Dampf a ihre Zusammensetzung ein wenig ändern, und statt des Druckes P wird man einen Druck $P + dP$ erhalten. Man kann sich jetzt fragen, welchen Wert $\frac{dP}{dT}$ in diesem Fall haben wird. In einer folgenden Arbeit über die Faltenpunktskurve werde ich diese Frage näher betrachten.

Es kann auch in dem Dreiphasensystem: $L_1 + L_2 + D$ ein Maximum- oder Minimumdruck auftreten. (In Fig. 2 ein Maximum- und in Fig. 3 ein Minimumdruck.) Geht man von der Temperatur T nach der Temperatur $T + dT$ über, so wird der Wert des Maximum- oder Minimumdruckes des Systems $L_1 + L_2 + D$ sich auch um dP ändern. Man kann jetzt $\frac{dp}{dT}$ aus den Gleichungen (8) bestimmen, wenn man diesen noch die Bedingungen hinzufügt, dass die drei Punkte, welche bei den Temperaturen T und $T + dT$ die Zusammensetzungen der drei Phasen des Systems: $L_1 + L_2 + D$ angeben, auf einer Geraden liegen. Man findet:

$$\frac{dP}{dT}=\frac{(y_1-y_2)\eta-(y-y_2)\eta_1+(y-y_1)\eta_2}{(y_1-y_2)V-(y-y_2)V_1+(y-y_1)V_2}. \qquad (11)$$

Der Zähler ist die Entropiezunahme bei der Reaktion zwischen den drei Phasen; der Nenner giebt die Volumenzunahme an. Nennen wir die Wärme, welche man zuführen muss, ΔQ und die Volumenzunahme

$\varDelta V$, so kann man für (11) schreiben:

$$T\frac{dP}{dT} = \frac{\varDelta Q}{\varDelta V}. \qquad (12)$$

Da im allgemeinen für positive Werte von $\varDelta Q$ auch $\varDelta V$ positiv ist, so erhält man:

„Der Maximum- oder Minimumdruck eines Dreiphasensystems: $L_1 + L_2 + D$ nimmt bei Temperaturerhöhung zu.“

Im vorigen haben wir das Dreiphasensystem $L_1 + L_2 + D$ nur noch betrachtet bei konstanter Temperatur; man kann es jedoch auch bei konstantem Druck betrachten. Der Leser wird jedoch leicht einsehen, welche Änderungen in diesem Fall im vorigen angebracht werden müssen.

E. Die Destillation.

In einer der vorigen Abhandlungen habe ich die Destillation derjenigen ternären Gemische betrachtet, welche bei der Destillation immer homogen bleiben; ich werde jetzt den Fall betrachten, dass während der Destillation Trennung in zwei Schichten auftritt.

Man kann jetzt auch wieder zwei Arten der Destillation unterscheiden, nämlich Destillation bei konstanter Temperatur und Destillation bei konstantem Druck. Wir nehmen erst die Destillation bei konstanter Temperatur.

Bei der Destillation der homogenen Gemische fanden wir:

„Während der Destillation bei konstanter Temperatur nimmt der Dampfdruck des Rückstandes fortwährend ab.“

Es ist dies auch der Fall, wenn man zwei flüssige Schichten destilliert; nehmen wir z. B. a_1 und a_2 der Fig. 1. Sei k der Punkt, welcher die Zusammensetzung der Gesamtmenge dieser zwei Schichten angiebt. Der Dampf, welcher bei der Destillation auftritt, hat die Zusammensetzung a, und, wie früher besprochen, liegt dieser Punkt an derjenigen Seite der Geraden $a_1 a_2$, in welcher der Dampfdruck, den beiden Flüssigkeitskurven des Dreiphasensystems $L_1 + L_2 + D$ entlang, zunimmt. Wenn der Komplex k einem Dampf der Zusammensetzung a entnommen wird, so sieht man leicht, dass die beiden Schichten ihre Zusammensetzung in solcher Richtung ändern werden, dass sie z. B. durch a_1' und a_2' angegeben werden. Der Dampfdruck hat also abgenommen. Der Dampf, welchen die beiden neuen Schichten a_1' und a_2' aussenden, hat jetzt nicht mehr die Zusammensetzung a, sondern wird

durch einen neuen Punkt a' der Dampfkurve des Dreiphasensystems $L_1 + L_2 + D$ angegeben. Wir erhalten also:

„Bei der Destillation zweier Schichten bei konstanter Temperatur nimmt der Dampfdruck fortwährend ab. Die beiden Schichten und der in jedem Augenblick überdestillierende Dampf ändern ihre Zusammensetzung der beiden Flüssigkeitskurven und der Dampfkurve des Dreiphasensystems $L_1 + L_2 + D$ entlang."

Bei der Destillation der homogenen Gemische haben wir gesehen, dass der überdestillierende Dampf seine Zusammensetzung einer „Dampfdestillationskurve" entlang ändert. In dem Fall, dass man zwei flüssige Schichten destilliert, tritt also statt dieser Kurve die Dampfkurve des Dreiphasensystems: $L_1 + L_2 + D$ auf. Bei dem homogenen Gemische fanden wir früher, dass der Rückstand seine Zusammensetzung einer „Rückstandsdestillationskurve" entlang ändert; im Fall der heterogenen Gemische ändert jede der beiden Schichten seine Zusammensetzung den Flüssigkeitskurven des Dreiphasensystems: $L_1 + L_2 + D$ entlang. Um die Destillation heterogener Gemische genauer zu betrachten, nehmen wir Fig. 6. In dieser Figur habe ich die beiden Flüssigkeitskurven $\alpha_1\, a_1\, b_1\, \beta_1$ und $\alpha_1\, a_2\, b_2\, \beta_1$ und ebenso die Dampfkurve $\alpha\, a\, b\, \beta$ des Dreiphasensystems: $L_1 + L_2 + D$ gezeichnet. Die Pfeilchen geben jedoch jetzt nicht die Richtung an, in welcher der Dampfdruck zunimmt, sondern die Richtung, worin der Rückstand sich verschiebt. Sei p_2 ein homogenes Gemisch, welches mit dem Dampf p im Gleichgewicht sein kann und also bei der Destillation einen Dampf p aussendet. Bei der Destillation verschiebt der Rückstand seine Zusammensetzung einer

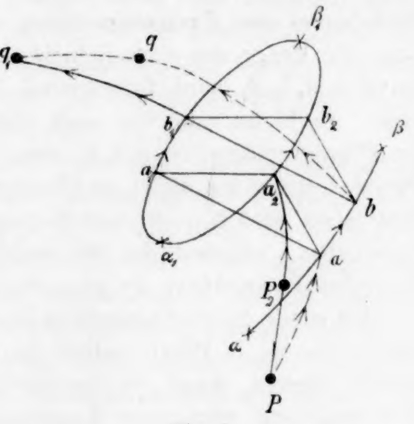


Fig. 6.

„Rückstandsdestillationskurve" entlang, nämlich $p_2 a_2$, von welcher wir voraussetzen, dass sie in a_2 eine der Flüssigkeitskurven des Systems $L_1 + L_2 + D$ schneidet. Die Destillationskurve des Dampfes ist in der Figur durch pa angegeben, und a ist der Dampf, welcher mit der Flüssigkeit a_2 im Gleichgewicht sein kann. Wie früher abgeleitet, müssen die Geraden, welche Rückstand und Dampf verbinden, die Rückstandsdestillationskurve berühren; so berührt pp_2 diese Kurve in p_2,

aa_2 diese Kurve in a_2. Da aa_2 die Flüssigkeitskurve des Dreiphasensystems $L_1 + L_2 + D$ schneidet, so wird dies also auch der Fall sein mit der Rückstandsdestillationskurve $p_2 a_2$. Destilliert man also das Gemisch p_2, so ändert der Rückstand seine Zusammensetzung in der Richtung der Pfeilchen der Kurve $p_2 a_2$ entlang, bis er in a_2 angekommen ist. Obwohl die Kurve $p_2 a_2$ sich innerhalb der Kurve $aa_2 \beta a_1$ fortsetzt, werden die Erscheinungen, welche auftreten, wenn der Rückstand in a_2 gekommen ist, jetzt anders. Wenn aus a_2 nämlich der Dampf a destilliert, so rückt der Rückstand in das heterogene Feld $a_1 a_2 \beta_1 a_1$, und es tritt Schichtenbildung ein. Der in a noch homogene Rückstand wird sich jetzt trüben, da ein wenig einer neuen Schicht gebildet wird. Die Zusammensetzung der einen in Hauptmenge anwesenden Schicht wird durch einen Punkt der Flüssigkeitskurve in der Nähe von a_2 angegeben; diejenige der anderen Schicht, welche sich neu gebildet hat und nur noch in ganz kleiner Menge besteht, durch einen Punkt auf der Flüssigkeitskurve in der Nähe von a_1; der jetzt destillierende Dampf wird durch einen Punkt auf der Dampfkurve in der Nähe von a angegeben.

Bei weiterer Destillation verschieben die beiden Schichten des Rückstandes ihre Zusammensetzung den beiden Flüssigkeitskurven entlang; die Menge der einen Schicht, nämlich derjenigen der Flüssigkeitskurve $a_1 a_2 b_2 \beta_1$ wird fortwährend kleiner, und endlich verschwindet diese. Es bleibt dann nur noch allein die andere Schicht, nämlich die der Flüssigkeitskurve $a_1 a_1 b_1 \beta_1$ übrig. Sei b_1 diese Schicht und b der Dampf, welcher mit dieser im Gleichgewicht sein kann. Bei der weiteren Destillation wird b_1 sich einer Rückstandsdestillationskurve $b_1 q_1$ entlang verschieben, während der überdestillierende Dampf durch Punkte der Dampfdestillationskurve bq angegeben wird.

Ich werde die hier betrachtete Destillationskurve die „experimentelle" nennen, da sie in Praxis auftritt im Gegensatz mit der „theoretischen", welche entsteht, wenn die Destillationskurve $p_2 a_2$ in dem heterogenen Feld fortgesetzt wird unter Voraussetzung, dass keine Schichtenbildung auftritt. Es ist wohl natürlich, dass ausserhalb des heterogenen Feldes die experimentelle und theoretische Destillationskurve zusammenfallen, und dass die experimentelle nicht innerhalb des heterogenen Feldes fortgesetzt werden kann, während die theoretische auch innerhalb dieses Feldes besteht. Betrachten wir die experimentelle Destillationskurve des Rückstandes.

Der anfangs homogene Rückstand verschiebt sich während der Destillation in der Richtung der Pfeilchen der Destillationskurve $p_2 a_2$

entlang. Solange er auf dieser Kurve ist, bleibt der Rückstand homogen; danach treten zwei Schichten auf, und jede dieser verschiebt sich in der Richtung der Pfeilchen der Flüssigkeitskurven des Dreiphasensystems $L_1 + L_2 + D$ entlang; endlich wird der Rückstand wieder homogen und verschiebt sich über eine Destillationskurve. Man hat also nacheinander eine Destillationskurve, zwei zu einander gehörende Teile der Flüssigkeitskurve und weiter wieder eine Destillationskurve.

Auch die experimentelle Destillationskurve des Dampfes besteht aus drei Teilen, nämlich 1. eine Destillationskurve pa; 2. ein Stück ab der Dampfkurve $\alpha\beta$ des Dreiphasensystems $L_1 + L_2 + D$; 3. eine Destillationskurve bq.

Solange der homogene Rückstand sich auf dem Teil $p_2 a_2$ befindet, wird der Dampf durch Punkte der Kurve pa angegeben. Man kann diese Dämpfe im allgemeinen durch einen höheren Druck verflüssigen, und da eine Druckänderung im allgemeinen nur einen kleinen Einfluss hat auf die Lage der Binodalkurve, so werden diese Dämpfe homogene Lösungen bilden. Dasselbe ist auch der Fall mit den Dämpfen der beiden flüssigen Schichten, da der Teil ab auch noch in dem homogenen Feld liegt. Anders ist es jedoch, wenn der Rückstand wieder homogen geworden ist, denn ein Teil der zu der Destillationskurve des Rückstandes $b_1 q_1$ gehörenden Destillationskurve des Dampfes bq liegt innerhalb des heterogenen Feldes, und die Dämpfe werden sich bei der Verflüssigung in zwei Schichten trennen.

Im allgemeinen kann man sich vorstellen, dass die Dämpfe bei einer Destillation bei einem gewissen Druck auf eine bestimmte Temperatur abgekühlt werden. Bringen wir in Fig. 6 die zu dieser Temperatur und diesem Druck gehörende Binodal-, Verdampfungs- und Kondensationskurve an, so kann man hieraus sehen, was mit den überdestillierenden Dämpfen geschehen wird, nämlich ob sie entweder Dämpfe bleiben, entweder teilweise oder ganz kondensieren, und in den zwei letzteren Fällen, ob die gebildeten Flüssigkeiten homogen bleiben, obwohl sich in zwei Schichten trennen werden.

Bei der Destillation zweier Schichten ist es im allgemeinen schwer, Gleichgewicht zwischen den beiden Schichten zu erhalten, und es scheint, dass beide Schichten sich dabei ganz verschieden verhalten. Nehmen wir an, die beiden Schichten a_1 und a_2 der Fig. 6 werden destilliert. Bei dieser Destillation senden die beiden Schichten einen Dampf mit der Zusammensetzung a aus. Es wird die Schicht a_2 seine Zusammensetzung jetzt so ändern, dass sie in das heterogene Feld tritt. Sie kann dann, wenn auch in weniger stabilem Zustande, anfangs noch

homogen bleiben; im allgemeinen jedoch wird sie sich sofort trüben, nämlich in zwei Schichten trennen, von welchen die eine auf $a_2 b_2$ in der Nähe von a_2 liegt. Wird diese neue Schicht weiter destilliert, so verschiebt sie sich wieder in dem heterogenen Feld, trübt sich und bildet eine neue Schicht der Kurve $a_2 b_2$. Man sieht also, dass bei der Destillation einer Schicht, wie a_2 oder b_2, zwei neue Schichten entstehen, von welchen die eine immer auf der Kurve $a_2 b_2$ bleibt. Anders ist es jedoch, wenn man eine Schicht wie a_1 oder b_1 destilliert. Nehmen wir b_1, und sei b der ausgesandte Dampf. Bei der Destillation geht b_1 nicht in das heterogene, sondern in das homogene Feld über; sie bewegt sich nämlich der Kurve $b_1 q_1$ entlang. Hat man also zwei Schichten, wie b_1 und b_2, welche man destilliert, so wird aus b_2 eine neue gebildet, welche auf der Flüssigkeitskurve $\alpha_1 a_2 b_2 \beta_1$ bleibt; aus b_1 bildet sich jedoch eine homogene Flüssigkeit ausserhalb des heterogenen Feldes; die beiden neuen Schichten sind also nicht mehr miteinander im Gleichgewicht. Um wieder Gleichgewicht zu erhalten, muss die aus b_1 gebildete Schicht auf die Flüssigkeitskurve $\alpha_1 a_1 b_1 \beta_1$ zurückgeführt werden; dazu muss sie ein wenig der anderen Schicht lösen.

Es scheint nun, dass die Bewegung, welche bei der Destillation in dem Rückstand entsteht, genügt, um die beiden Schichten miteinander, wenigstens annähernd im Gleichgewicht zu halten. Es kann jedoch auch sein, dass dies nicht der Fall ist, und dass man dieses während der Destillation der beiden Schichten allein erreicht durch fortwährendes kräftiges Durcheinanderschütteln. In einer folgenden experimentellen Arbeit komme ich hierauf weiter zurück.

Im vorigen Fall war es nur noch eine der beiden Schichten, welche es schwierig machte, während der Destillation Gleichgewicht zu behalten. Es kann jedoch auch sein, dass dieses mit den beiden Schichten der Fall ist. Man kann nämlich in Fig. 6 die Zusammensetzung des Dampfes a so wählen, dass nicht allein a_1, sondern auch noch a_2 bei der Destillation ins homogene Feld kommen, so dass, um aufs neue Gleichgewicht zu bekommen, fortwährend jede der beiden Schichten etwas der anderen lösen muss.

In Fig. 6 endet in a_2 die Rückstandsdestillationskurve $p_2 a_2$, in b_1 fängt eine andere an, nämlich $b_1 q_1$. Es kann jedoch in jedem Punkt der Flüssigkeitskurve des Dreiphasensystems entweder eine Destillationskurve anfangen oder enden. Nehmen wir die Fig. 7. Die Kurve $acd\beta$ ist die Dampfkurve des Dreiphasensystems: $L_1 + L_2 + D$; Kurve $\alpha_1 c_1 \beta_1$ und $\alpha_1 d_2 \beta_1$ sind die beiden Flüssigkeitskurven mit den Faltenpunkten

a_1 und β_1. Die anderen Kurven bilden einen Büschel Rückstands-destillationskurven, welche, wie früher gesehen, von irgendwo einem Destillationspunkt nach einem anderen verlaufen; die Pfeilchen geben die Richtung an, in welcher der Rückstand während der Destillation verschiebt.

Betrachten wir erst die Rückstands-destillationskurve, welche im Faltenpunkt a_1 endet. Sie muss, wie früher besprochen, in a_1 die Gerade aa_1 (in der Fig. nicht gezeichnet) berühren. Ebenso wird die im Faltenpunkt β_1 anfangende Destillations-kurve die Gerade $\beta\beta_1$ in β_1 berühren.

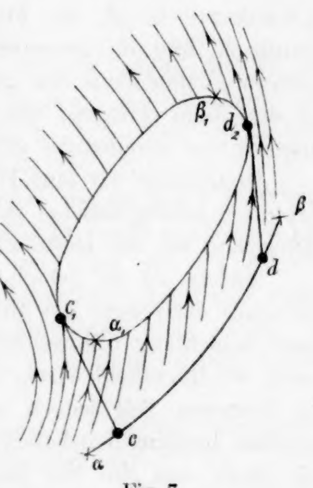


Fig. 7.

Betrachten wir erst noch einmal die Fig. 6. Nehmen wir das Dreiphasendrei-eck aa_1a_2, und verschieben wir dieses so, dass jeder der drei Eckunkte auf einer der drei Kurven bleibt. Verschieben wir das Dreieck erst so, dass die Eckpunkte sich den Punkten a_1 und a nähern. In a_1 fallen die beiden Punkte a_1 und a_2 zusammen und statt des Dreiecks erhält man die Gerade aa_1. Zwischen dieser letzteren Lage und der ersten, nämlich aa_1a_2, hat man eine, worin aa_1 die Flüssigkeitskurve $a_1a_1b_1\beta_1$ berührt. Diese Lage ist in Fig. 7 angegeben. Der Berührungspunkt ist nämlich c_1; die berührende Seite cc_1 des Dreiecks ist gezeichnet, die beiden anderen Seiten und der Eckpunkt c_2 jedoch nicht.

Verschieben wir in Fig. 6 das Dreieck aa_1a_2 in der Richtung nach β_1. Bevor das Dreieck in die Gerade $\beta\beta_1$ übergeht, erhält man wieder eine Lage, wobei eine der Seiten eine Flüssigkeitskurve berührt und jetzt die Flüssigkeitskurve $a_1a_2b_2\beta_1$. Dieser Berührungspunkt ist in Fig. 7 durch d_2 angegeben; die berührende Seite dd_2 ist gezeichnet; die beiden anderen Seiten und der Eckpunkt d_1 jedoch nicht. Die beiden Punkte c_1 und d_2 verteilen die Flüssigkeitskurven in zwei Teile, nämlich $c_1\beta_1d_2$ und $c_1a_1d_2$, welche sich ganz anders verhalten. Bedenkt man nämlich, dass jede Destillationskurve im Punkte, wo sie die Flüssigkeitskurve schneidet, eine der Seiten des Dreiphasendreiecks berühren muss, wie z. B. in Fig. 6 p_2a_2 in a_2 die Seite aa_2 und b_1q_1 in b_1 die Seite bb_1, so sieht man, dass in jedem Punkte des Teiles $c_1a_1d_2$ der Fig. 7 eine Destillationskurve enden und in jedem Punkt des Teiles $c_1\beta_1d_2$ eine solche anfangen muss. Man sieht also auch, dass,

wie vorher schon besprochen, im Faltenpunkt α_1 eine Destillationskurve endet, und im Faltenpunkt β_1 eine anfängt.

Betrachten wir die Destillationskurve, welche durch den Punkt c_1 geht; sie berührt nicht allein in c_1 die Gerade cc_1, sondern auch die Flüssigkeitskurve $\alpha_1 c_1 \beta_1$; ebenso berührt die durch d_2 gehende Destillationskurve in d_2 die Flüssigkeitskurve $\alpha_1 d_2 \beta_1$. Nennen wir diese durch c_1 und d_2 gehenden Kurven die „tangierenden Destillationskurven". Man kann den ganzen Büschel der Destillationskurven dann in drei Teile zerlegen, welche durch die beiden tangierenden Destillationskurven voneinander getrennt sind.

Destillieren wir eine Flüssigkeit eines der beiden äusseren Büschel. Da diese beiden Büschel ganz im homogenen Feld liegen, so bleibt der Rückstand bei der Destillation immer homogen.

Anders ist es jedoch, wenn man eine Flüssigkeit des inneren Büschels destilliert; der Rückstand bleibt erst homogen, bildet weiter zwei Schichten, von welchen nachher wieder eine verschwindet, wonach der Rückstand wieder homogen ist. Es können die Erscheinungen im letzteren Fall jedoch noch ganz verschieden sein. Nennen wir nämlich bestimmtheitshalber eine Schicht der Flüssigkeitskurve $\alpha_1 c_1 \beta_1$ die obere, und eine der Kurve $\alpha_1 d_2 \beta_1$ die untere Schicht.

Destillieren wir eine Flüssigkeit, deren Zusammensetzung durch einen Punkt angegeben wird, gelegen auf einer Destillationskurve, welche auf Teil $\alpha_1 c_1$ endet. Erst bleibt der Rückstand homogen, bis er die Kurve $\alpha_1 c_1$ erreicht hat; der Rückstand besteht in diesem Augenblick also aus der oberen Schicht. Destilliert man weiter, so tritt Schichtenbildung ein; es erscheint also neben der oberen Schicht auch die untere. Beide ändern während der weiteren Destillation ihre Zusammensetzung und ihr Verhältnis und endlich verschwindet die untere Schicht wieder, so dass wieder allein die obere übrig bleibt. Es ist dies der Fall, wenn der Rückstand auf Teil $c_1 \beta_1$ gekommen ist, von diesem Augenblick an bleibt der Rückstand homogen. Wir können in Fig. 7 je nach der Lage der im heterogenen Felde ein- und austretenden Destillationskurven drei Fälle unterscheiden.

1. Die Destillationskurve tritt auf Teil $\alpha_1 c_1$ ein und auf Teil $c_1 \beta_1$ aus.

Nacheinander wird man die Reihenfolge in der Retorte haben: homogene Flüssigkeit — obere Schicht — zwei Schichten — obere Schicht — homogene Flüssigkeit.

2. Die Destillationskurve tritt auf Teil $\alpha_1 d_2$ ein und auf Teil $c_1 \beta_1$ aus.

Man wird dann in der Reihenfolge haben: homogene Flüssigkeit — untere Schicht — zwei Schichten — obere Schicht — homogene Flüssigkeit.

3. Die Destillationskurve tritt auf Teil $a_1 d_2$ ein und auf $d_2 \beta_1$ aus. Der Rückstand wird bei der Destillation in der Reihenfolge sein: homogene Flüssigkeit — untere Schicht — zwei Schichten — untere Schicht — homogene Flüssigkeit.

Betrachten wir wieder das Dreiphasendreieck $a a_1 a_2$ der Fig. 6. In a_2 endet die Rückstandsdestillationskurve $p_2 a_2$; die zu dieser gehörende Dampfdestillationskurve pa endet in a. In a_1 geht jedoch eine neue Rückstandsdestillationskurve aus, und da die Schicht a_1 mit dem Dampf a im Gleichgewicht sein kann, so muss die zu dieser gehörende Dampfdestillationskurve auch durch a gehen. In Punkt a kommen also zwei Dampfdestillationskurven zusammen, und wenn wir uns auf den stabilen, also auf den experimentellen Teil beschränken, kann man sagen, dass in a eine Dampfdestillationskurve anfängt und eine endet. Im allgemeinen werden diese beiden Kurven in a unter einem Winkel aneinander schliessen.

Dasselbe hat man auch z. B. in Punkt b. Zu der Rückstandsdestillationskurve $b_1 q_1$ gehört die Dampfdestillationskurve bq. Da in b_2 jedoch auch eine Rückstandsdestillationskurve endet, so muss die hierzu gehörende Dampfdestillationskurve auch in b enden.

Wir schliessen also:

„In jedem Punkt der Dampfkurve des Dreiphasensystems $L_1 + L_2 + D$ kommen zwei Dampfdestillationskurven zusammen."

Von den drei Haupttypen des Dreiphasensystems: $L_1 + L_2 + D$ bei konstanter Temperatur haben wir nur noch allein den ersten Fall, nämlich der Fig. 1, etwas näher betrachtet. Nehmen wir jetzt in kurzem die beiden Fälle der Figg. 2 und 3. In Fig. 2 haben wir, wie aus der Richtung der Pfeilchen zu sehen ist, den Fall, dass bei konstanter Temperatur im Dreiphasensystem $L_1 + L_2 + D$ ein Druckmaximum auftritt. In Fig. 3 tritt jedoch ein Druckminimum auf. Nehmen wir erst den Fall eines Druckminimums, also Fig. 3. Nehmen wir zwei Schichten, welche an derselben Seite der Geraden $a_1 a_2$ liegen, wie der Faltenpunkt a_1. Wie aus der Lage des Dampfes, mit diesen Schichten im Gleichgewicht, zu sehen ist, werden bei der Destillation die Schichten ihre Zusammensetzung den beiden Flüssigkeitskurven entlang in der Richtung nach der Geraden $a_1 a_2$ ändern. Dasselbe ist der Fall, wenn man zwei Schichten hat, deren Zusammensetzung angegeben wird durch

Punkte an derjenigen Seite der Geraden $a_1 a_2$, wo der Faltenpunkt β_1 liegt.

Wir erhalten also, dass im Fall eines Druckminimums während der Destillation die beiden Schichten ihre Zusammensetzung so ändern, dass sie sich den beiden Schichten mit dem Druckminimum nähern.

Anders ist es jedoch, wenn im Dreiphasensystem ein Druckmaximum auftritt, wie es in Fig. 2 der Fall ist. Nehmen wir erst zwei Schichten der Flüssigkeitskurven an derjenigen Seite der Geraden $a_1 a_2$, wo der Faltenpunkt α_1 liegt. Wie man aus Fig. 2 sieht, nähern die beiden Schichten sich bei der Destillation immer mehr und mehr der kritischen Lösung α_1; nimmt man zwei Schichten an derjenigen Seite der Geraden $a_1 a_2$, wo der Punkt β_1 liegt, so nähern sie sich bei der Destillation diesem Punkt β_1. Man sieht also, dass zwei Schichten sich bei der Destillation ganz anders verhalten, je nachdem sie an der einen oder anderen Seite der Geraden $a_1 a_2$ liegen.

Aus den hiervor betrachteten drei Fällen erhalten wir also:

1. Wenn im Dreiphasensystem $L_1 + L_2 + D$ ein Druckminimum auftritt, so ändern bei der Destillation die beiden Schichten ihre Zusammensetzung in solcher Richtung, dass sie sich der Zusammensetzung der beiden Schichten nähern, welche dem Minimumdampfdruck angehören.

2. Wenn im Dreiphasensystem $L_1 + L_2 + D$ ein Druckmaximum auftritt, so ändern während der Destillation die beiden Schichten ihre Zusammensetzung in der Richtung einer der beiden kritischen Flüssigkeiten.

3. Wenn im Dreiphasensystem $L_1 + L_2 + D$ weder ein Maximum, noch ein Minimum des Druckes auftritt, so ändern während der Destillation die beiden Schichten ihre Zusammensetzung in der Richtung derjenigen kritischen Flüssigkeit, welche dem kleinsten Dampfdruck angehört.

Man muss jedoch nicht denken, dass diese Zusammensetzungen auch erreicht werden; dies ist nicht immer der Fall, denn es kann vorher eine der Schichten schon verschwunden sein. So ändern sich, z. B. in Fig. 7, zwei Schichten in der Richtung des Faltenpunktes β_1; man sieht jedoch leicht, dass man zwei Schichten in ganz besonderem Mengenverhältnis haben muss, um den Punkt β_1 zu erreichen, und dass es auch Schichten giebt, welche, wie auch ihr Mengenverhältnis sei, diesen Punkt nicht erreichen können, obgleich sie natürlich wohl ihre Zusammensetzung in der Richtung dieses Punktes ändern.

Wir müssen jetzt noch den Lauf der Destillationskurven betrachten

in den Fällen, dass im Dreiphasensystem $L_1 + L_2 + D$ ein Maximum oder Minimum des Druckes auftritt, also in den Figg. 2 und 3. Es wird der Leser diese Kurve jedoch leicht anbringen können; nur eine einzige will ich noch näher betrachten.

Nehmen wir unter allen Dreiphasensystemen dasjenige, welches dem Maximum- oder Minimumdruck angehört, also das System: $a + a_1 + a_2$ der Figg. 2 und 3. In a_2 endet eine Rückstandsdestillationskurve, und diese berührt in a_2 die Gerade $a a_2$. Destilliert man eine Flüssigkeit dieser Kurve, so bleibt der Rückstand homogen, bis er in a_2 gekommen ist. Der jetzt überdestillierte Dampf hat die Zusammensetzung a, und man hat also die Reaktion $a_2 \rightarrow a_1 + a$. Es bildet sich also aus der Schicht a_2 die neue Schicht a_1 und der Dampf a, welch letzterer bei der Destillation fortwährend abgeführt wird. In der Retorte tritt also Schichtbildung auf, man hat nämlich die beiden Schichten a_1 und a_2; die Menge von a_2 nimmt fortwährend ab, die von a_1 jedoch zu. Solange diese beiden Schichten in der Retorte vorhanden sind, bleibt der Druck konstant nämlich dem Maximum- oder Minimumdruck des Dreiphasensystems: $L_1 + L_2 + D$.

Nachdem die Schicht a_2 endlich verschwunden ist, und also nur noch allein a_1 übrig ist, fängt der Druck wieder an abzunehmen; der Rückstand a_1 verschiebt seine Zusammensetzung nämlich der Destillationskurve entlang, welche von a_1 ausgeht.

Das Dreiphasensystem $a_1 + a_2 + a$, welches einem Maximum- oder Minimumdruck angehört, verhält sich also während einiger Zeit, als wenn es ein reiner Stoff war, nämlich der Dampfdruck bleibt ungeändert, das Destillat hat immer die gleiche Zusammensetzung, nämlich a, und ebenso ändert sich die Zusammensetzung der zwei Schichten, nämlich a_1 und a_2, nicht. Die Zusammensetzung des Retortenrückstandes, im ganzen betrachtet, ändert sich jedoch wohl; im Anfang besteht er nämlich allein aus der Schicht a_2, am Ende allein aus a_1.

Es besteht also bei der Destillation ein grosser Unterschied zwischen einem Dreiphasensystem $L_1 + L_2 + D$ und einem binären System $L + D$ mit einem Dampfdruckmaximum oder -minimum und mit einem reinen Stoff. In einem solchen binären System $L + D$ oder bei einem reinen Stoff bleibt z. B. der Dampfdruck konstant, bis der ganze Retortenrückstand verschwunden ist; in einem solchen Dreiphasensystem bleibt der Druck jedoch nur so lange konstant, als die zwei Schichten noch übrig sind; ist eine verschwunden, so nimmt der Druck ab.

In den jetzt betrachteten Fällen der Figg. 2 und 3 endet in a_2 eine der Rückstandsdestillationskurven, während in a_1 eine anfängt.

Es kann jedoch auch sein, dass in jedem der beiden Punkte a_1 und a_2 eine Destillationskurve anfängt. Dies ist der Fall, wenn der Punkt a zwischen a_1 und a_2 liegt. Es ist dann wohl ersichtlich, dass, da beide Destillationskurven ihren Rückstand von a_1 oder a_2 entfernen, eine homogene Flüssigkeit bei der Destillation niemals die Schichten a_1 und a_2 bilden kann. Wenn man einmal die Schichten a_1 und a_2 hat, so wird wieder, solange die beiden noch in der Retorte vorhanden sind, weder der Druck, noch das Destillat sich ändern. Allein das Mengenverhältnis der beiden Schichten ändert sich fortwährend, und es kann sowohl die Schicht a_1 wie die Schicht a_2 übrig bleiben. Wenn nämlich der Punkt, welcher die Zusammensetzung des ganzen Retortenrückstands angiebt, zwischen a_1 und a liegt, so wird die Schicht a_1 in der Retorte übrig bleiben, liegt dieser Punkt jedoch zwischen a und a_2, so ist es die Schicht a_2, welche übrig bleibt. Allein in einem Fall verschwinden die beiden Schichten zugleich aus der Retorte; es ist dies der Fall, wenn der Punkt mit a zusammenfällt, wenn die beiden Schichten also in solchem Mengenverhältnis vorhanden sind, dass aus ihnen, ohne dass eine übrig bleibt, der Dampf gebildet werden kann. Im allgemeinen erhalten wir also:

„Destilliert man zwei Schichten mit Maximum- oder Minimumdruck des Dreiphasensystems $L_1 + L_2 + D$, so verhalten sie sich, bis eine der Schichten verschwunden ist, wie ein reiner Stoff."

Im vorigen haben wir die drei Haupttypen, nämlich die Figg. 1, 2 und 3 besprochen, und man sieht leicht, dass hieraus noch sehr viele besondere Fälle abzuleiten sind. Einen einzigen Fall will ich noch etwas näher betrachten, nämlich denjenigen der Fig. 4. Die beiden Kurven $c_1 a_1$ und $c_2 a_1$ sind die Flüssigkeitskurven des Dreiphasensystems; ca ist die Dampfkurve. Wie aus den Pfeilchen zu sehen, nimmt der Druck von c_1 und c_2 nach a_1 zu; ebenso von c nach a. Wenn man zwei Schichten destilliert, so werden diese, wie aus der Lage der Dampfphase zu sehen, ihre Zusammensetzung ändern in der Richtung nach c_1 und c_2. Es verlieren die beiden Schichten also fortwährend Aceton, und sie nähern sich der Zusammensetzung der zwei Schichten c_1 und c_2, also den beiden bei dieser Temperatur auftretenden und nur Wasser und Phenol enthaltenden Schichten. In einer folgenden experimentellen Arbeit komme ich auf die Lage der Destillationskurven in diesem Fall zurück, da sie noch etwas komplizierter sind durch das Auftreten eines Druckmaximums auf der Seite $W - Ph$ zwischen den Punkten W und c_2.

Im vorigen haben wir nur noch allein die experimentellen Teile der Destillationskurven betrachtet. Wir haben nämlich, wie z. B. in Fig. 7 zu sehen, die Destillationskurven des Rückstands entweder enden lassen oder anfangen auf den Flüssigkeitskurven des Dreiphasensystems und, wie man in Fig. 6 sieht, die Destillationskurve des Dampfes auf der Dampfkurve. Man kann sich die Destillationskurven des Rückstands jedoch auch vom homogenen Felde aus verlängert denken in dem heterogenen und weiter wieder in homogenen übergehend. Man würde diesen Fall haben, wenn der Rückstand, nachdem er das heterogene Feld erreicht hat, sich nicht in zwei Schichten trennte, sondern homogen blieb. Da dann jedoch ausserhalb weniger stabile auch labile Zustände auftreten würden, so nenne ich diesen Teil der Destillationskurve den theoretischen.

Wir müssen dazu auch die Verdampfungskurven betrachten, welche innerhalb des heterogenen Feldes liegen; diese können, wie wir in der vorigen Abhandlung gesehen haben, eine Lage haben, wie z. B. die Kurve 1 in Fig. 8. Wir nehmen weiter an, dass die Kondensationskurve, welche in Fig. 8 nicht angegeben ist, eine Lage hat, wie in Fig. 5 der vorigen Abhandlung, so dass sie in dieser Fig. 8 an der rechten Seite liegen würde.

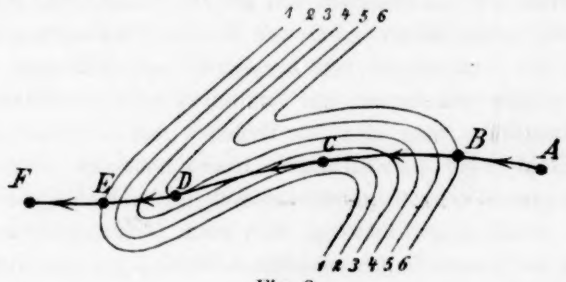


Fig. 8.

Erhöht man den Druck ein wenig, so erhält man eine neue Verdampfungskurve, welche eine Lage hat, wie durch die Kurve 2 angegeben, und bei noch höherem Drucke erhält man die Kurven 3, 4, 5, 6 und so weiter.

Sei AB der experimentelle Teil einer Destillationskurve, welche bei B ins heterogene Feld tritt, so dass durch B also eine der Flüssigkeitskurven des Dreiphasensystems $L_1 + L_2 + D$ geht. Da die Dämpfe, welche mit den Flüssigkeiten der Kurve AB im Gleichgewicht sein können, an der rechten Seite dieser Kurven liegen, so verschiebt der Rückstand sich von A nach B, wobei der Dampfdruck abnimmt. Bei der

weiteren Destillation verschiebt sich der Rückstand im heterogenen Felde; wir nehmen jedoch an, dass Trennung in zwei Schichten nicht auftritt. Der Rückstand kommt also von Kurve 6 auf Kurve 5, und der Dampfdruck hat also abgenommen. Bei der weiteren Destillation verschiebt der Rückstand sich nach Punkt C, wobei er in Reihenfolge also auf die Kurven 4, 3 und 2 kommt, so dass der Dampfdruck abnimmt. Wir sehen also, dass der Dampfdruck, während der Rückstand sich von A nach C verschiebt, abnimmt. Wir nehmen jetzt an, dass in C die Rückstandsdestillationskurve die Verdampfungskurve 2 berührt; wenn der Rückstand sich also von C nach D verschiebt, so kommt er von Kurve 2 wieder auf Kurve 3 und von dieser in D auf Kurve 4, so dass von C nach D der Druck, statt abzunehmen, zunimmt. Wenn die Rückstandsdestillationskurve in D die Verdampfungskurve 4 wieder berührt, so wird der Rückstand bei der weiteren Destillation nacheinander auf die Verdampfungskurven 3, 2 und 1 kommen, so dass der Dampfdruck wieder abnimmt. Sei E ein Punkt der Flüssigkeitskurve des Dreiphasensystems, so tritt der Rückstand in diesem Punkt ausserhalb des heterogenen Feldes und auf der experimentellen Destillationskurve EF, auf welcher der Druck natürlich bei der Destillation abnimmt.

Es sind also die beiden experimentellen Destillationskurven AB und EF durch den theoretischen Teil $BCDE$ verbunden. Nach unserer Voraussetzung, dass dieser in C und D die Verdampfungskurven berührt, wird der Dampfdruck von B nach C erst abnehmen, weiter von C nach D wieder zunehmen, um endlich wieder abzunehmen von D nach E. Destilliert man also ein Gemisch A, so nimmt der Dampfdruck bis B ab, und der Rückstand bleibt homogen; nehmen wir an, dass durch eine Verzögerungserscheinung die Schichtenbildung nicht auftritt, so würde der Rückstand sich nach C verschieben, wobei der Dampfdruck auch noch immer abnehmen würde; auf den Teil CD kann der Rückstand jedoch nicht kommen, denn es würde jetzt sein Dampfdruck zunehmen, so dass eine explosionsartige Verdampfung auftreten würde.

In der zweiten Abhandlung fanden wir für die Destillation die Formel:

$$\frac{dP}{dn} = \frac{(x_1 - x)^2 r_1 + 2(x_1 - x)(y_1 - y) s_1 + (y_1 - y)^2 t_1}{-n V_{1 0}},$$

worin n die Menge des Rückstands und worin weiter $V_{1\cdot 0}$ negativ. Solange also $r_1 t_1 - s_1^2$ positiv ist, und dies ist sicher der Fall ausserhalb der Binodalkurve, wird $\frac{dP}{dn}$ positiv sein. Bei der Destillation wird

n immer kleiner, so dass dn negativ ist, und dP also auch; der Dampfdruck nimmt also ab. Dies ist in Fig. 8 der Fall auf den Teilen AB und EF der Destillationskurve.

Auf dem Teil $BCDE$ kann die Sache sich jedoch ganz anders verhalten. Von B ausgehend, ist $r_1 t_1 - s_1{}^2$ anfangs noch positiv, wird danach Null und weiter negativ; in E ist diese Grösse jedoch wieder positiv geworden. In dem Fall, dass $r_1 t_1 - s_1{}^2$ negativ ist, kann der Zähler der vorigen Formel Null und negativ werden, und man sieht leicht ein, dass dieses mit dem Teil CD der Destillationskurve in Fig. 8 übereinstimmt.

Wir erhalten also im allgemeinen:

„Die Rückstandsdestillationskurve besteht aus drei Teilen, nämlich zwei experimentellen ausserhalb des heterogenen Feldes und einem theoretischen innerhalb dieses, welche die zwei experimentellen mit einander verbindet. Auf dem theoretischen Teil kann ein Stück auftreten, wo der Druck bei der Destillation zunimmt.“

Bei einer Betrachtung der Figg. 6 und 8 drängt sich noch eine Frage auf. In Fig. 6 hat man die Destillationskurve $p_2 a_2$, welche in a_2 in dem heterogenen Felde vorkommt. Es tritt jetzt Schichtenbildung ein, die eine Schicht durchläuft den Teil $a_1 b_1$, die andere den Teil $a_2 b_2$ der Flüssigkeitskurve; wenn die eine Schicht in b_1 gekommen ist, verschwindet die andere, nämlich b_2, und der jetzt homogene Rückstand verschiebt sich der Kurve $b_1 q_1$ entlang.

Es wird also, wenn wir ein Gemisch der Kurve $p_2 a_2$ destillieren, dieses, nachdem die zwei Schichten verschwunden sind, auf Kurve $b_1 q_1$ das heterogene Feld verlassen. Wenn jedoch keine Schichtenbildung auftritt, und $p_2 a_2$ also durch seine theoretische Fortsetzung verlängert wird, wird diese dann auch von a_2 nach b_1 gehen? Mit anderen Worten kann man $q_1 b_1$ als eine Fortsetzung des theoretischen Teiles der Destillationskurve $p_2 a_2$ betrachten, und wird man in der Retorte den gleichen Rückstand erhalten, unabhängig davon, ob Schichtenbildung eintritt oder nicht? Im allgemeinen wird dieses wohl nicht der Fall sein, denn der Lauf des theoretischen Teiles ist von der Gestalt der ζ-Fläche innerhalb der Binodalkurve abhängig. Man kann jetzt, während man alle anderen Teile der ζ-Fläche ungeändert hält, an dem Teil innerhalb der Binodalkurve eine kleine Deformation anbringen; die Lage der Kurven $p_2 a_2$ und $p_1 q_1$ wird dadurch nicht geändert, wohl jedoch die Lage der theoretischen Destillationskurve, so dass diese also nicht von a_2 nach b_1 zu laufen braucht, sondern eine ganz andere Lage haben kann.

Es bleibt natürlich noch die Frage, ob es erlaubt ist, an einem einzigen Teil der ζ-Fläche eine Deformation anzubringen. Wir haben jedoch die Form der ζ-Fläche noch immer ganz allgemein genommen ohne Beschränkung, so dass das Anbringen einer Formänderung nach unserer Annahme erlaubt ist. Es würde natürlich ganz anders sein, wenn durch andere Betrachtungen, z. B. durch in den Werten von ζ die „van der Waals"sche Zustandsgleichung aufzunehmen, die Form der ζ-Fläche mehr bestimmt wurde.

Wir haben bis jetzt nur den theoretischen Teil einer Rückstandsdestillationskurve betrachtet; es besteht natürlich auch ein theoretischer Teil einer Destillationskurve des Dampfes. Nehmen wir Fig. 8. Mit Punkt B stimmt ein Punkt der Dampfdestillationskurve überein, welcher auf der Dampfkurve des Dreiphasensystems $L_1 + L_2 + D$ liegt; ebenso liegt auf dieser Dampfkurve ein mit E übereinstimmender Punkt, und diese zwei Punkte werden durch den theoretischen Teil der Dampfdestillationskurve verbunden sein.

Nachdem wir im vorigen die Destillation bei konstanter Temperatur betrachtet haben, müssen wir jetzt noch die Destillation unter konstantem Druck nehmen. Ich werde dieses jedoch dem Leser überlassen.

(Wird fortgesetzt.)

Leiden, Anorg.-chem. Laboratorium.

Über die Lichtempfindlichkeit des Fluoresceïns, seiner substituierten Derivate sowie der Leukobasen derselben.

Von

Oscar Gros.

(Mit 5 Figuren im Text.)

1. Einleitung.

Zu den ältesten Beobachtungen photochemischer Prozesse zählen die, welche uns von dem Verschwinden und Entstehen von Farbstoffen unter dem Einflusse des Lichtes berichten. Wiewohl nun derartige Notizen bis in die Zeiten zurückreichen, da man den Begriff der chemischen Wissenschaft überhaupt noch nicht kannte, ist eine nähere Aufklärung der Umstände, unter denen diese so auffälligen Veränderungen vor sich gehen, bis in die neueste Zeit noch nicht erfolgt.

Beide Erscheinungen — die frühe Registrierung der Thatsachen und das Fehlen einer Erklärung für dieselben — lassen sich leicht verstehen. Einmal sind ja diese photochemischen Veränderungen so augenfälliger Natur, dass sich dieselben nur schwer übersehen lassen; andererseits aber ist die Energieform, die dieselben verursacht oder doch zu verursachen scheint — die strahlende Energie — uns um so unfasslicher, und heute noch sind die Beziehungen, in denen dieselbe zu den meisten anderen Energieformen, also auch zur chemischen steht, nur unvollständig aufgeklärt.

Die über das Bleichen der Farbstoffe gemachten Beobachtungen lassen sich deshalb mit Ausnahme einiger weniger jüngsten Datums kurz zusammenfassen, indem dieselben meist ein rein praktisches Ziel im Auge hatten und sich lediglich mit der Frage beschäftigten, ob ein Farbstoff unter den Umständen, wie er zur Verwendung kommt, also auf der Faser lichtecht sei oder nicht. Das Ergebnis dieser Erfahrungen

ist, dass kein organischer Farbstoff absolut lichtecht ist, sondern dass alle diese Farbstoffe im Lichte verbleichen, wenn auch die Zeitdauer, in der dies Bleichen merkbar erfolgt, für die verschiedenen Farbstoffe sehr verschieden ist, so dass auf Grund dieser Verschiedenheit eine Klassifikation in lichtunechte und lichtechte Farbstoffe erfolgt. Auch unter den anorganischen Farbstoffen ist eine grosse Anzahl lichtunecht; doch ist die Haltbarkeit der anorganischen Farbstoffe im allgemeinen eine viel bessere als die der organischen.

Erst in neuerer Zeit hat man sich damit beschäftigt, auch die Umstände, unter denen dies Bleichen der Farbstoffe erfolgt, einer näheren Untersuchung zu unterziehen. Diese Arbeiten, von denen man ein ausführliches Verzeichnis in Vogels Handbuch der Photographie findet, werden, soweit sie für vorliegende Arbeit von Interesse, im folgenden bei den einzelnen Kapiteln erwähnt werden.

Von den Angaben über die Entstehung von Farbstoffen unter dem Einflusse des Lichtes seien hier besonders die Beobachtungen von O. Knoblauch[1]) erwähnt, der gelegentlich einer Untersuchung über die Zerstreuung elektrostatischer Ladungen durch Belichtung bei den Leukobasen des Methylvioletts, Malachitgrüns, Rosanilins und Pararosanilins eine Zerstreuung nachwies und dies durch die im Lichte erfolgende Oxydation der betreffenden Leukobasen zum Farbstoffe erklärte.

Die folgenden Untersuchungen bezweckten nun, etwaige Beziehungen zwischen der Konstitution und Zusammensetzung der Farbstoffe sowie ihrer Lichtechtheit aufzufinden. Das Vorhandensein derartiger Beziehungen schien um so wahrscheinlicher, als gerade bei den Farbstoffen die Untersuchung von O. N. Witt[2]), Krüss[3]), Koch[4]), Schütze[5]), Grebe[6]) R. Meyer[7]) eine gewisse Abhängigkeit mancher physikalischer Eigenschaften, wie der Absorption überhaupt, der Lage der Absorptionsstreifen und der Fluorescenz von der Zusammensetzung des Farbstoffes festgestellt hatten. Auch hat E. Vogel[8]) bei Fluoresceïn und dessen durch Substitution erhaltenen Derivaten einen Einfluss der substituierten Atome auf die Lichtechtheit beobachtet, der sich dahin äusserte, dass durch Eintritt von Chlor, Brom oder Jod sowohl in die Resorcinreste als auch in den Phtalsäurerest des Fluoresceïns die Lichtempfindlichkeit desselben erhöht wird, und zwar mehr beim Eintritt in die Resorcinreste als bei Eintritt in den Phtalsäurerest. Ferner sind die jodierten Fluores-

[1]) Diese Zeitschr. **29**, 527 (1899).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **9**, 522.
[3]) Ber d. d. chem. Ges. **16**, 205; **18**, 1426.
[4]) Wied. Ann. **32**, 167.
[5]) Diese Zeitschr. **9**, 109 (1892).
[6]) Diese Zeitschr. **10**, 674 (1892).
[7]) Diese Zeitschr. **24**, 468 (1897).
[8]) Wied. Ann. **43**, 449.

ceïne bei sonst analoger Zusammensetzung lichtempfindlicher als die bromierten Fluoresceïne.

Das Studium derartiger Beziehungen erhielt nun erhöhtes Interesse durch eine Abhandlung von O. Wiener[1]) über das Problem der Farbenphotographie, in dem auf die Möglichkeit der Herstellung farbiger Photographien durch passende Kombination dreier Farbstoffe hingewiesen wurde, und dessen Betrachtungen durch die Versuche von Vallot[2]) eine experimentelle Bekräftigung erfuhren.

Der durch diese Darlegungen Wieners angeregte Plan der folgenden Arbeit bestand somit in der Aufgabe:

1. Experimentell festzustellen, ob das Bleichen der Farbstoffe im Lichte auf einer Oxydation oder Reduktion derselben beruhe, da sich in der Litteratur noch verschiedene Ansichten darüber finden.

2. Durch Untersuchung der Licht- und Farbenempfindlichkeit möglichst vieler Farbstoffe verschiedener Gruppen den Grad der Lichtempfindlichkeit dieser Gruppen und den Einfluss von Substitutionen auf dieselbe festzustellen, um so Anhaltspunkte für die Auswahl der den Anforderungen Wieners am besten entsprechenden Farbstoffe zu gewinnen.

3. Katalysatoren aufzufinden, welche die Lichtempfindlichkeit der Farbstoffe möglichst steigerten.

Hieran schloss sich die weitere Aufgabe, die gleichen Untersuchungen bei den Leukobasen der betreffenden Farbstoffe anzustellen, da die Lichtempfindlichkeit derselben bis jetzt in den meisten Fällen noch gar nicht bekannt war.

Zur Bestimmung des Grades der Lichtempfindlichkeit der einzelnen Farbstoffe und Leukobasen war es nun offenbar nötig, den Verlauf der im Lichte und im Dunkeln vor sich gehenden Reaktion zu bestimmen. Bei einer vollständig im Sinne der Reaktionsgleichung von links nach rechts verlaufenden photochemischen Reaktion wird nämlich in der allgemeinen Reaktionsformel:

$$\frac{dx}{dt} = k c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots$$

k, der Geschwindigkeitskoëffizient, im Lichte und im Dunkeln verschieden sein, und zwar eine Funktion der Intensität des Lichtes bilden. Bestimmt man also k für die verschiedenen Farbstoffe und Leukobasen im Dunkeln $= k_{(D)}$ und ferner bei einer Belichtung von konstanter Inten-

[1]) Wied. Ann. **55**, 225.
[2]) Moniteur de la Photogr. **1898**, 318. — Photogr. Wochenblatt.

sität des Lichtes $= k_{(H)}$, so wird $k_{(H)} - k_{(D)}$ ein Mass für die Lichtempfindlichkeit des betreffenden Stoffes sein. Vereinfacht wird diese Bestimmung von $k_{(H)} - k_{(D)}$ in den meisten der hier zu untersuchenden Fälle dadurch, dass die Reaktion im Dunkeln ausserordentlich langsam verläuft, also $k_{(D)}$ vernachlässigt werden kann.

Bei den diesbezüglichen Versuchen ergab sich jedoch bald sowohl bei den Farbstoffen als auch bei den Leukobasen, dass der Reaktionsverlauf im Lichte sich überhaupt nicht als einfache Funktion der Konzentration der reagierenden Bestandteile darstellen lässt, so dass die Bestimmung von k nicht ausführbar war.

Da ferner bei den Leukobasen Komplikationen dadurch hervorgerufen wurden, dass der im Lichte entstehende Farbstoff katalytisch auf die Reaktion der Leukobase einwirkt, so wurde der ursprüngliche Plan der Arbeit abgeändert und die Untersuchung auf die Beobachtung dieser Verhältnisse bei den Farbstoffen und Leukobasen des Fluoresceïns und seiner substituierten Derivate beschränkt.

Bei den Vorversuchen, denen zum Teil noch der erste Arbeitsplan zu Grunde lag, kamen auch Farbstoffe und Leukobasen anderer Gruppen speziell der Di- und Triphenylmethanreihe zur Verwendung.

2. Darstellung der Leukobasen.

Die Leukobasen, die bei den folgenden Versuchen zur Verwendung gelangten, wurden durch Reduktion aus ihren Farbstoffen dargestellt. Bei den Vorversuchen, bei denen meist die ätherische Lösung der Leukobasen zur Verwendung kam, wurden die Farbstoffe, je nachdem dieselben Farbsäuren oder Farbbasen waren, in überschüssiger Natronlauge resp. verdünnter Salzsäure gelöst und sodann mit Zinkstaub reduziert. Nachdem die Lösung farblos geworden, wurde die Leukobase durch Zusatz von Salzsäure-, resp. Natronlauge gefällt und sodann mit Äther ausgeschüttelt. Bei den Leukobasen der Triphenylmethanreihe wurde die ätherische Lösung mit einigen Tropfen konz. Essigsäure versetzt, um die essigsauren Salze der Leukobase in Lösung zu haben. Bei den substituierten Fluoresceïnen lag die Möglichkeit vor, dass bei der Reduktion Wasserstoff an die Stelle der Substituenten trat. Ebenso war bei den Nitrosubstituierten Farbstoffen eine Umwandlung der Nitro- in die Amidogruppe möglich. Durch Vergleich der Absorptionsspektra der ursprünglichen und der durch Oxydation der Leukobase erhaltenen Farbstofflösungen überzeugte ich mich jedoch, dass eine derartige Umwandlung entweder gar nicht oder nur in ganz geringem Grade stattgefunden hatte.

3. Qualitative Vorversuche.

Den quantitativen Messungen gingen eine Anzahl qualitativer Vorversuche voraus, deren Zweck es war, einmal zu untersuchen, ob die Lichtempfindlichkeit, die bei einigen Leukobasen konstatiert worden war, sich allgemein bei dieser Körperklasse finden würde, und ferner die Eigenschaften, auf die sich die weitere quantitative Untersuchung stützen sollte, und die besonders beachtenswert schienen, zu studieren.

Die Methode bestand darin, dass reine Thonplatten mit der ätherischen Lösung der betreffenden Leukobase getränkt und nach dem Trocknen zur Hälfte mit schwarzem Papier bedeckt dem Lichte ausgesetzt wurden. Es erwiesen sich folgende Leukobasen als lichtempfindlich:

Tabelle 1.

Die Leukobase vom	**Fluoresceïn,**
	Dibromfluoresceïn,
	Dinitrodibromfluoresceïn,
	Jodeosin,
	Tetrabromdichlorfluoresceïn,
	Tetrabromtetrachlorfluoresceïn,
	Tetrajoddichlorfluoresceïn,
	Malachitgrün,
	Rosanilin,
	Pararosanilin,
	Fuchsin *S*,
	Dimethylpararosanilin,
	Methylviolett,
	Chrysanilin,
	Neutralblau.

Bei diesen Leukobasen war eine Wirkung des Lichtes deutlich zu bemerken, indem sich die belichtete Hälfte stark färbte, während die unbelichtete farblos blieb oder doch bedeutend heller als die belichtete. Die Zeitdauer, welche zur Belichtung nötig war, war bei den verschiedenen Leukobasen sehr verschieden. Bei Fluoresceïn und seinen substituierten Derivaten trat die Farbstoffbildung im Sonnenlichte innerhalb weniger Minuten ein, während andere Leukobasen, z. B. die des Rosanilins, stundenlang unter den gleichen Verhältnissen belichtet werden musste, bis eine wahrnehmbare Färbung hervortrat.

Zugleich zeigte diese Versuchsanordnung auch, dass die Beschleunigung der Farbstoffbildung nicht etwa einer höheren Temperatur an den dem Lichte ausgesetzten Stellen zugeschrieben werden konnte. Dadurch nämlich, dass das schwarze Papier, das die eine Hälfte der Platten vor Licht schützte, eine rauhe Oberfläche hatte, wurden die

nicht belichteten Teile der Platten viel stärker erwärmt, als die belichteten, so dass sich dieser Temperaturunterschied bei Belichtung in den Mittagsstunden schon durch Anfühlen mit der Hand konstatieren liess.

Der gleiche Versuch mit den oben genannten Farbstoffen angestellt, ergab auch hier einen ja schon bekannten Einfluss des Lichtes. Derselbe äussert sich hier auf verschiedene Weise. Indem nämlich Fluorescein und seine Derivate, ferner Neutralblau, Chrysanilin durch das Licht mehr oder minder rasch gebleicht werden, tritt bei Rosanilin, Pararosanilin, Methylviolett etc. ein Dunklerwerden des Farbstoffes ein.

Eine weitere Untersuchung beschäftigte sich mit der Frage, welche Farbe des Spektrums sich bei den Leukobasen besonders wirksam erweisen würde. Nach den Untersuchungen Eders, Vogels u. a. wirken nur diejenigen Strahlen chemisch auf einen Körper, welche von demselben absorbiert werden. Es war deshalb bei den Leukobasen eine besonders starke Wirkung des Lichtes in dem nicht sichtbaren Teile des Spektrums zu erwarten. Da jedoch hier analog den Sensibilisierungserscheinungen bei den photographischen Platten eventuell eine Sensibilisierung der Leukobase durch den entstehenden Farbstoff zu erwarten war, so wurde das Verhalten der Leukobasen gegen verschiedenfarbiges Licht einer kurzen Untersuchung unterworfen.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass Thonplatten, die auf gleiche Weise wie bei den vorhergehenden Versuchen behandelt waren, unter verschiedenfarbigen Gläsern belichtet wurden. Es wurden folgende Gläser verwendet:

Gelb, Rosa, Rot, Hellgrün, Dunkelgrün, Hellblau, Dunkelblau, Violett.

Die Gläser absorbierten die andersfarbigen Lichtstrahlen nur unvollständig; doch trat bei denselben eine entsprechende Abschwächung ein.

Das Resultat war folgendes:

Bei allen untersuchten Leukobasen war die Färbung unter Rosa am intensivsten; unter Dunkelgrün und Rot trat keine Färbung ein. Unter den anderen gefärbten Gläsern war die Wirkung bei den einzelnen Leukobasen verschieden, so dass, wie die folgende Tabelle zeigt, sich, wenn auch nur in groben Zügen, ein Einfluss der verschiedenen Farbe des Lichtes zeigte. Dieser Einfluss äusserte sich dahin, dass bei den meisten Leukobasen unter der Komplementärfarbe des entstehenden Farbstoffes ein zweites Maximum neben dem unter Rosa auftrat. Die Wirkung unter den gefärbten Gläsern zeigt die folgende Tabelle bei einigen Leukobasen, wobei die Namen der Farben so gestellt sind, dass unter der ersten die stärkste Wirkung, unter der zweiten die nächststärkste u. s. w. stattfand.

Bei den durch Klammer verbundenen Farben zeigte sich annähernd gleiche Wirkung:

Tabelle 2.

Leukobase des Eosins gelbl.:	rs; hgr; dbl; v. hbl g; dgr; r.
„ „ Rosanilins:	rs; dbl; hgr hbl v; g; dgr; r.
„ „ Anilinvioletts:	rs; g; hbl hgr; dbl; v; dgr; r.

Nachdem so die Thatsache der Lichtempfindlichkeit der Leukobasen festgestellt und eine allgemeine Orientierung über ihre Farbenempfindlichkeit erreicht war, wurde der Einfluss untersucht, den fremde Stoffe auf die Lichtempfindlichkeit der Leukobasen ausüben. Bei den Farbstoffen ist ein derartiger Einfluss schon in vielen Fällen beobachtet worden, von denen einige hier erwähnt seien. So fand J. Joffré[1]), dass die Feuchtigkeit das Bleichen der Farbstoffe sehr begünstigt, eine Beobachtung, die von Oglobin[2]) bestätigt wurde. Eine Anzahl weiterer Untersuchungen beschäftigte sich mit der Frage der Lichtechtheit der Farbstoffe auf Baumwolle, die mit verschiedenen Salzen, nämlich Thonerde-, Zinn-, Chrom und Eisensalzen, gebeizt waren. Derartige Baumwollstoffe wurden unter möglichst gleichen Bedingungen angefärbt und dann belichtet.

Der Einfluss dieser Beizen — natürlich von Fall zu Fall verschieden — ist oft ein recht beträchtlicher, so dass z. B. Alizarinschwarz *S*, das sich auf Thonerde, Zinn und Eisenbeize nach vierwöchentlicher Belichtung nur schlecht gehalten hatte, auf Chrombeize sich lichtecht zeigte. Ferner ist es eine schon seit längerer Zeit bekannte Thatsache, dass durch geringen Zusatz von Kupfersalzen die Lichtechtheit vieler Farbstoffe bedeutend erhöht wird.

Als Versuchsobjekt diente bei den folgenden Versuchen die Leukobase des Malachitgrüns. Es wurde photographisches Rohpapier erst mit den betreffenden verdünnten Salzlösungen getränkt und nach dem Trocknen mit der alkoholischen Lösung der Leukobase. Die Belichtung geschah unter einem Vogelschen Seidenpapierphotometer, das zehn Skalenteile umfasste. Die Fehler bei diesen Versuchen sind sehr gross, da man sich bei dem Bestimmen der Anzahl der unter dem Photometer erschienenen Farbenpunkte leicht um ein bis zwei Punkte irrt, und hierdurch Fehler bis über 60 % verursacht werden. Wiewohl sich nun deshalb bei den verschiedenen Versuchsreihen betreffs des Grades der Wirksamkeit der einzelnen Salze mannigfache Abweichungen der einzelnen

[1]) Bull. Soc. Chim. **49**, 860 (1888). [2]) Journ. russ phys. chem. Ges. **26**, 107; **27**, 80. Zeitschr. f. anorg. Chem. **8**, 415; **12**, 230.

Werte ergaben, wurde doch eine Übereinstimmung insofern erreicht, als mit Ausnahme von zwei Fällen ein Salz stets beschleunigend oder verzögernd wirkte.

Zum Vergleiche — es wurden stets zwanzig mit verschiedenen Salzen getränkte Papierstreifen zugleich belichtet — wurden stets einige Streifen ohne Salzzusatz mitbelichtet. In der folgenden Tabelle sind nun die betreffenden Salze mit einem +, — oder 0-Zeichen versehen, je nachdem die Differenz der Anzahl der unter dem Photometer bei Salzzusatz erschienenen Punkte und der ohne Salzzusatz grösser, kleiner oder gleich 0 war.

Tabelle 3.

$(NH_4)_2WO_4$	+	$NiSO_4$	+
$UrO_2(C_2H_3O_2)_2$	+	$MgCl_2$	+
$CdCl_2$	+	$FeSO_4$	0
$CdSO_4$	+	$Al_2(SO_4)_3$	0
$MnSO_4$	?	$Hg_2(SO_4)$	0
$Mn(C_2H_3O_2)_2$	+	K_4FeCy_6	0
$MnCl_2$	0	K_3FeCy_6	0
KNO_3	+	$BaCl_2$	—
Na_3AsO_4	+	$Cu(C_2H_3O_2)$	—
NH_4MoO_4	+	$Cu(NO_3)_2$	—
$Ce(NO_3)_4$	+	$Cu(SO_4)$	—
$Th(NO_3)_4$	+	$Cu(Cl_2)$	—
$Co(NO_3)_2$	+	$CuCl_2 + FeCl_3$	—
$Pb(NO_3)_2$	+	$HgCl_2$	—
$PbCl_2$	+		
$Pb(C_2H_3O_2)_2$	0		

Unter den in der Tabelle enthaltenen Salzen befindet sich eine Anzahl von Oxydationsmitteln. Bei diesen ergiebt die Tabelle, da ja der Übergang der Leukobase zum Farbstoff ein Oxydationsvorgang ist, den Unterschied der Wirkung des Oxydationsmittels im Licht und im Dunkeln, verglichen mit der Wirkung des Luftsauerstoffs. Ferner liegt zwischen dem Zeitpunkte des Präparierens der Papiere mit den betreffenden Salzlösungen und ihrer endgültigen Verwendung eine längere Zeitpause, während welcher die Papiere in einem halbdunklen Raume aufbewahrt wurden, so dass eventuell bei einigen derselben, z. B. $HgCl_2$ Wechselwirkungen zwischen dem Papiere und den Salzen stattgefunden hatten.

Eine ausserordentlich starke Beschleunigung verursachen die Halogensalze des Silbers, die in der vorstehenden Tabelle nicht angeführt sind, da ihre Prüfung aus experimentellen Gründen nicht in der oben erwähnten Weise, sondern auf Glasplatten mit Gelatine erfolgte.

Die gleichen Versuche mit Farbstoffen angestellt, ergaben keine übereinstimmenden Resultate, indem hier die Täuschung über den eben noch sichtbaren Photometerpunkt viel grösser ist, so dass bei den verschiedenen Versuchsreihen ein Salz bald eine beschleunigende, bald eine verzögernde Wirkung auszuüben schien.

4. Methode der quantitativen Untersuchung.

Diesen orientierenden Versuchen schlossen sich Untersuchungen an, welche die Methode, nach der die quantitativen Messungen erfolgen sollten, bestimmten. Von den Eigenschaften, die am geeignetsten schienen, den Vorgang des Bleichens, resp. Entstehens der Farbstoffe erkennen zu lassen, kam zunächst die Änderung der Farbe in Betracht. Es zeigte sich jedoch bald, dass diese kolorimetrischen Messungen keine richtigen Resultate ergaben Die Farbstofflösungen ändern nämlich allmählich auch im Dunkeln ihre Farbe, so dass z. B. eine alkalische Lösung von Tetrabromdichlorfluoresceïn, die frisch bereitet eine rotgelbe Färbung zeigt, nach ein- bis zweistündigem Stehen im Dunkeln einen rot-blauvioletten Ton annimmt. Die Stärke dieser Farbenänderung ist abhängig von der Konzentration der Natronlauge, und wird die Farbe umsomehr blau, je mehr *OH*-Ionen die Lösung enthält. Diese Farbenänderung, die durch Erhitzen sehr beschleunigt wird und z. B. bei 100° in ein bis zwei Minuten eintritt, wird durch das Licht wieder rückgängig gemacht.

Da ich nun bei den Leukobasen den Gehalt an freier Natronlauge nicht genau bestimmen konnte, so war es nicht möglich, eine Vergleichslösung von genau derselben Farbe herzustellen, wie es für kolorimetrische Messungen nötig war.

Bei den Leukobasen ergab sich nun eine Methode zur Verfolgung des Reaktionsverlaufes dadurch, dass der Übergang derselben zum Farbstoffe durch eine Oxydation, und zwar durch Sauerstoff erfolgte. Es war also nur nötig, den Sauerstoffverbrauch zu messen, um hieraus die Menge der oxydierten Leukobase zu bestimmen, da zwei Mole der Leukobase des Fluoresceïns und seiner Derivate zur Oxydation zum Farbstoff 1 Mol Sauerstoff bedürfen. Ob nun diese Messmethode auch bei den Farbstoffen zugängig war, hing vor allem davon ab, ob das Bleichen derselben mit Sauerstoffverbrauch verknüpft war, also auf Oxydation des Farbstoffes beruhte. Über diese Frage sind die Angaben in der Litteratur verschieden. Ein grosser Teil der Forscher schreibt das Bleichen der Farbstoffe einer Oxydation derselben zu, so z. B. Chevreul,

Schunk und Römer, J. Joffré und Knoblauch, während andererseits E. Vogel speziell bei den Farbstoffen der Fluoresceïngruppe das Bleichen durch Reduktion des Farbstoffes erklärt.

Um diese Frage für die Farbstoffe der Rosanilin und Fluoresceïngruppe experimentell zu entscheiden, machte ich folgenden Versuch: Zwei gleichgrosse Gefässe (Fig. 1) von je 50 ccm Inhalt, die durch ein mit Quecksilber teilweise gefülltes Rohr verbunden waren, wurden mit je 25 ccm einer Eosinlösung gefüllt und sodann zugeschmolzen. Nachdem der ganze Apparat im Dunkeln einige Stunden im Thermostaten gehalten, wurde der Stand des Quecksilbers notiert. Sodann wurde der Apparat dem Lichte ausgesetzt, wobei das eine Gefäss durch Stanniolpapier vor dem Einfallen des Lichtes geschützt war. Nach Verlauf von zwei Tagen — der Versuch wurde im Dezember angestellt — stand das Quecksilberniveau, nachdem wieder durch mehrstündiges Stehen im Thermostaten Temperaturgleichheit hergestellt war, nach der belichteten Seite zu um etwa 2·5 cm höher. Gleichzeitig war die belichtete Lösung heller geworden als die unbelichtete. Es ergab sich also, dass das Bleichen des Eosins mit Sauerstoffverbrauch verknüpft war, also auf Oxydation des Farbstoffs beruhte. Auf Grund dieses Ergebnisses wurde also die experimentelle Methode auf die Bestimmung des Sauerstoffverbrauchs begründet. Es war hierbei jedoch noch eine Voraussetzung gemacht. Solange nämlich die Messungen sich nur auf eine Leukobase oder einen Farbstoff erstreckten, war es statthaft, die verbrauchte Menge Sauerstoff der umgesetzten Menge der Leukobase, resp. des Farbstoffs proportional zu setzen. Da jedoch bei den folgenden Untersuchungen ausser derartigen Messungen, wie z. B.: Über den Einfluss der Konzentration auch die Lichtempfindlichkeit verschiedener Leukobasen, resp. Farbstoffe verglichen werden sollte, ergab sich die Frage, ob in diesem Falle gleichen Mengen verbrauchten Sauerstoffs äquimolekulare Mengen der umgesetzten Leukobasen, resp. Farbstoffe entsprächen. Bei den Leukobasen konnte diese Frage aus den Formeln dieser Stoffe bejahend beantwortet werden. Bei den Farbstoffen ist jedoch die Reaktionsformel für die Oxydation im Lichte nicht bekannt. Gleichwohl glaubte ich, auch hier derartige Schlüsse aus dem Sauerstoff-

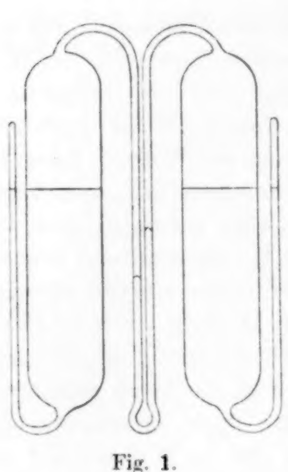


Fig. 1.

verbrauche ziehen zu dürfen, indem nur ganz nahe verwandte Farbstoffe, nämlich die Substitutionsderivate des Fluoresceïns und dieses selbst zur Untersuchung gelangten.

Die Versuche erstreckten sich auf folgende Farbstoffe [1]), resp. deren Leukobasen:

Fluoresceïn,
Dibromfluoresceïn,
Tetrabromfluoresceïn,
Tribrommononitrofluoresceïn,
Tetrabromdichlorfluoresceïn,
Tetrabromtetrachlorfluoresceïn,
Tetrabromdichlormononitrofluoresceïn,
Tri-Tetrajodfluoresceïn,
Tri-Tetrajoddichlorfluoresceïn,
Tri-Tetrajodtetrachlorfluoresceïn.

Die Versuchsanordnung war nun folgende. Cylinderförmige Gefässe waren an dem einen Ende zugeschmolzen, an dem anderen Ende befand sich eine enge Kapillare. Diese war durch einen Druckhahn und Gummischlauch luftdicht abzuschliessen. Der Inhalt der Gefässe betrug 100 ccm. Die Gefässe wurden nun mit 50 ccm der zu untersuchenden Lösung gefüllt, indem dieselben evakuiert wurden, und sodann die Lösung aus einer Bürette eingefüllt wurde. Sodann wurden die Gefässe zum Füllen mit Sauerstoff in einen Thermostaten gebracht, dessen Einrichtung aus Fig. 2 ersichtlich ist. Über dem Thermostaten befindet

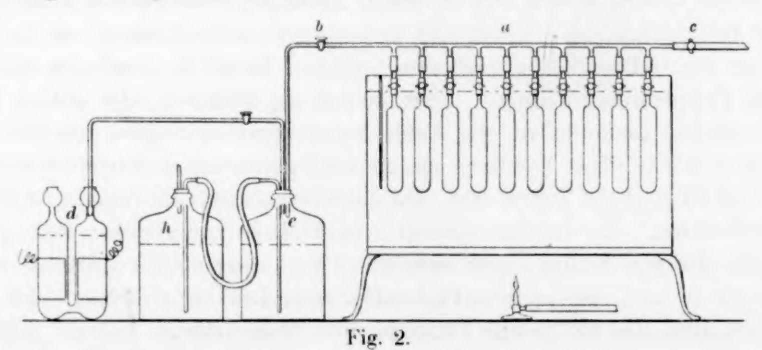


Fig. 2.

sich ein zehnendiges T-Rohr *a*, mit welchem die Gefässe vermittelst dicker Gummischläuche so verbunden werden, dass die Gefässe sich

[1]) Diese sowie eine grosse Anzahl anderer Farbstoffe wurden mir durch freundliche Vermittelung des Herrn Prof. M. Le Blanc von den Höchster Farbwerken in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt, und spreche ich an dieser Stelle nochmals meinen besten Dank hierfür aus.

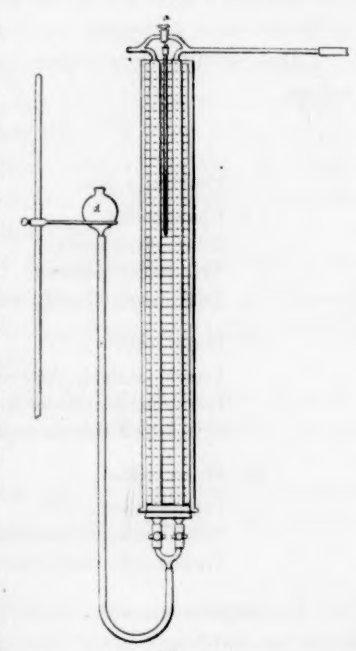
vollständig im Wasser des Thermostaten befinden. Sodann wird der Hahn *c*, der das T-Rohr mit der Saugpumpe verbindet, geöffnet und die Gefässe werden evakuiert, bis die Lösungen zu kochen beginnen, und der metallisch klingende Ton beim Schütteln anzeigt, dass die Luft fast vollständig entfernt ist. Nachdem nun *c* geschlossen, wird der Hahn *b* geöffnet, so dass der in *d* aus Natronlauge elektrolytisch entwickelte Sauerstoff aus dem Reservoire in die Gefässe gelangt. Man reguliert nun durch Heben und Senken von *h* den Druck in *e* und den Gefässen so, dass er den Atmosphärendruck nur um ein geringes übersteigt, und sättigt die Lösungen mit Sauerstoff durch wiederholtes heftiges Schütteln, wobei ein Ausspritzen der Lösungen, falls nur die Kapillaren an den Gefässen eng genug sind, nicht zu befürchten ist. Sind so die Lösungen unter Schütteln etwa $^1/_2$ Stunde gestanden, wird der Hahn *c* geschlossen und *b*, nachdem die Verbindung mit der Saugpumpe unterbrochen, geöffnet, so dass der überschüssige Sauerstoff entweicht. Durch öfteres Schütteln wird die nun bestehende Übersättigung der Lösungen an Sauerstoff aufgehoben. Sodann werden die Gefässe vermittelst des Druckhahnes abgeschlossen und aus dem Thermostaten herausgenommen.

Die Belichtung geschah nun in der Weise, dass die Gefässe auf einer drehbaren Scheibe befestigt wurden und sodann auf dieser Scheibe im Sonnenlichte rotierten. Durch die Rotation wurde einmal erreicht, dass die Lösungen stets mit Sauerstoff gesättigt blieben, und ferner, dass die Belichtungsfläche bedeutend grösser und gleichförmiger wurde, als wenn die Gefässe ruhig gestanden hätten. Natürlich waren die Licht- und Temperaturverhältnisse nicht immer die gleichen. Da jedoch die künstlichen Lichtquellen, wie Auerlicht, elektrisches Bogen- und Nernstlicht sich für diese Versuche als zu schwach erwiesen hatten, war ich auf das Tageslicht angewiesen. Infolgedessen erhielt ich auch nur Vergleichsdaten. Es wurden nämlich zehn Gefässe zur gleichen Zeit, also unter gleichen Bedingungen belichtet. Von diesen zehn Gefässen enthielten je zwei die gleiche Farbstoff-, resp. Leukobasenlösung. Es ergaben sich also bei jedem Versuche fünf vergleichbare Daten. Sollten mehr Lösungen als fünf verglichen werden, so wurde bei den verschiedenen Versuchsreihen stets die gleiche Lösung derselben Leukobase, resp. desselben Farbstoffes mitbelichtet und dann durch Vergleich dieser die Resultate der verschiedenen Versuchsreihen in Beziehung gebracht.

Infolge dieser Verhältnisse war es auch nicht möglich, den zeitlichen Verlauf der Reaktion zwischen den Leukobasen, resp. Farbstoffen und dem Sauerstoffe zu verfolgen, da Temperatur und Lichtstärke sich

ja auch während der Dauer eines Versuches ändern konnten. Es wurde deshalb mit einer Lösung stets nur ein Versuch gemacht. Freilich ergaben sich auch innerhalb einer Versuchsreihe Differenzen in der Temperatur, indem verschiedene Farbstoffe durch die gleiche Bestrahlung sich verschieden stark erwärmen. Diese Differenzen sind jedoch spezifische Eigentümlichkeiten der betreffenden Farbstoffe, indem sie mit den Lichtabsorptionsverhältnissen derselben in ursprünglichem Zusammenhange stehen und so eine spezifische Konstante des betreffenden Farbstoffes bilden.

Nachdem nun die Gefässe belichtet waren, wurden dieselben in den Thermostaten gebracht und durch längeres Schütteln die eventuelle Übersättigung der Lösungen an Sauerstoff aufgehoben, resp. Sättigung hergestellt. Sodann wurde das Volumen des verbrauchten Sauerstoffs gemessen, indem das belichtete Gefäss (Fig. 3) mit einem U-förmigen Manometerrohr verbunden und durch Öffnen des Hahnes (*a*) in beiden Röhren des Manometers wieder gleicher Druck hergestellt wurde. *A* wurde sodann geschlossen und der Hahn des Gefässes geöffnet. Durch Heben des Gefässes *d* wurde der Stand des Quecksilbers in beiden Röhren wieder auf die gleiche Höhe gebracht.


Fig. 3.

Dieser sowie der erste Stand des Quecksilbers wurde auf einer hinter dem U-Rohr befindlichen Millimeterskala auf Spiegelglas abgelesen und notiert. Die Differenz beider Ablesungen multipliziert mit dem Querschnitt der Röhre ergab das verbrauchte Sauerstoffvolumen. Im folgenden sind — da es sich ja nur um Vergleichsdaten handelt — nur die Höhenunterschiede in Centimetern angegeben. Um dieselben in Volumina in Kubikcentimetern auszurechnen, sind dieselben mit einem konstanten Faktor, nämlich 0·0489 zu multiplizieren.

Die Differenzen des verbrauchten Sauerstoffs in den zwei Cylindern mit gleichem Inhalte, die gleichzeitig belichtet wurden, betrugen bis zu 10 %. Im folgenden ist stets das arithmetische Mittel der beiden Werte angegeben.

Bei dieser Untersuchungsmethode war noch eine Voraussetzung gemacht, von der die Anwendbarkeit des Verfahrens abhing. Die Methode war nämlich nur dann brauchbar, wenn im Dunkeln kein oder doch nur ein ganz geringer Sauerstoffverbrauch stattfand, da ja die Lösungen auch nach dem Belichten längere Zeit im Thermostaten geschüttelt wurden.

Zur Prüfung dieser Frage wurden die Lösungen der Leukobasen von ca. $^1/_{100}$ Normalität eine Stunde ausserhalb und sodann noch $^3/_4$ Stunden im Thermostaten im Dunkeln geschüttelt und sodann der Sauerstoffverbrauch gemessen.

Das Resultat war folgendes: die Prüfung geschah in drei Versuchsreihen.

Tabelle 4.

	Leukobase des:	Steighöhe des Quecksilbers in cm = u
I.	Fluoresceïns	0·2
	Dibromfluoresceïns	0·8
	Tetrabromfluoresceïns	0·9
	Tribrommononitrofluoresceïns	67·5
II.	Fluoresceïns	0·1
	Tetrabromdichlorfluoresceïns	0·5
	Tetrabromtetrachlorfluoresceïns	3·4
	Tetrabromdichlormononitrofluoresceïns	66·2
III.	Fluoresceïns	—
	Tetrajodfluoresceïns	—
	Tritetrajoddichlorfluoresceïns	0·2
	Tritetrajodtetrachlorfluoresceïns	0·4

Es zeigte sich also, dass bei den meisten Leukobasen im Dunkeln keine nachweisbare oder nur ganz geringe Oxydation stattfand, indem auch bei denen, bei welchen u 1—2 cm betrug, dieser so geringe Sauerstoffverbrauch eventuell auf Fehler bei der Sättigung mit Sauerstoff zurückgeführt werden konnte. Nur die Leukobasen des Tribrommononitro-, sowie des Tetrabromdichlormononitrofluoresceïns zeigen auch im Dunkeln eine rasche Oxydation. Da diese beiden Leukobasen sich von den anderen nur durch die Nitrogruppe unterscheiden, so erblicken wir in diesem Verhalten, die Wirkung dieser Gruppe. Natürlich war auf diese beiden Leukobasen die oben beschriebene Methode nicht anwendbar. Bei den Farbstoffen zeigte es sich, dass im Dunkeln keine oder nur eine ganz geringe Oxydation eintrat, so dass auch bei diesen die Untersuchung nach der beschriebenen Methode angestellt werden konnte.

5. Einfluss der Konzentration der Leukobase, resp. des Farbstoffes.

Nachdem so die Methode für die Untersuchung festgestellt war, wurde zunächst der Einfluss, den die Konzentration des Farbstoffes, resp. der Leukobase auf die Geschwindigkeit, mit der diese Substanzen sich im Lichte oxydieren, ausübt, untersucht. Dass ein derartiger Einfluss vorhanden ist, hat schon J. Joffré bemerkt.

Bei den Versuchen, wie sie früher meist angestellt wurden, war jedoch dieser Einfluss der Konzentration nur schwer festzustellen, da natürlich auf schwach gefärbten Geweben die bleichende Wirkung des Lichtes viel früher sichtbar wird als auf stark gefärbten.

Da nun bei der im vorhergehenden beschriebenen Darstellungsweise der Leukobasen durch Reduktion des Farbstoffes mit Zinkstaub und Natronlauge sowohl die Konzentration der *OH*-Ionen als auch die des gelösten Zinks nicht genau kontrolliert werden konnte, so wurde zunächst der Einfluss dieser beiden Faktoren durch einige Versuche bestimmt, von denen folgende hier angeführt seien.

Zur Bestimmung des Einflusses der Konzentration der *OH*-Ionen wurde Fluoresceïn, das ich von Merck bezogen, in $^1/_{30}$-norm. Ammoniak gelöst, so dass die Lösung an Fluoresceïn $^1/_{50}$-norm. war. Die Lösung war bereits durch Fluoresceïn gelb gefärbt.

30 ccm dieser Lösung wurden nun mit 20 ccm Kalilauge von der aus der Tabelle 5 ersichtlichen Konzentration gemischt und ferner 30 ccm der Lösung mit 20 ccm Wasser.

Die Konzentration der Leukobase war also in sämtlichen Cylindern die gleiche. Nach der Belichtung ergab sich folgender Sauerstoffverbrauch:

Tabelle 5.

Zusammensetzung der Lösung:	u = Sauerstoffverbrauch in ccm (Mittel aus zwei Parallelversuchen)
30 ccm Fluoresceïn $^1/_{50}$ in $^1/_{30}$ NH_3 + 20 ccm $^1/_1$-norm. KOH	13·5
„ „ „ „ „ + 20 „ $^1/_2$- „ „	13·5
„ „ „ „ „ + 20 „ $^1/_4$- „ „	13·7
„ „ „ „ „ + 20 „ $^1/_8$- „ „	14·7
„ „ „ „ „ + 20 „ H_2O	14·0

Es zeigte sich also — da der Unterschied noch innerhalb der Versuchsfehler liegt, dass die Konzentration der *OH*-Ionen bei den Leukobasen innerhalb weiter Grenzen ohne Einfluss auf die Oxydationsgeschwindigkeit ist. Zur Darstellung der Leukobasen wurde übrigens stets die gleiche Menge Kalilauge bei der Reduktion zugesetzt, so dass es wahrscheinlich ist, dass keine allzugrossen Differenzen in der Konzentration der *OH*-Ionen bei den verschiedenen Lösungen vorhanden waren.

Eine weitere Versuchsreihe sollte den Einfluss des gelösten Zinks klarlegen. Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung von Fluoresceïn mit verschiedenen Mengen von Natronlauge versetzt, die längere Zeit mit Zinkstaub in Berührung gewesen. Der Versuch hatte folgendes Resultat — die Konzentrationsverhältnisse sind aus der Tabelle ersichtlich.

Tabelle 6.

Zusammensetzung des Lösung:	u (Mittel aus zwei Parallelversuchen)
40 ccm $^1/_{200}$ Fluoresceïn in $^1/_{50}$ $NaOH$ + 10 ccm Zn-Lösung	34·5
„ „ „ „ „ „ + 5 „ „ + 5 ccm H_2O	35·2
„ „ „ „ „ „ + 1 „ „ + 9 „ „	36·5
„ „ „ „ „ „ + 10 „ H_2O	34·7

Auch das gelöste Zink hat also keinen Einfluss auf die Oxydationsgeschwindigkeit der Leukobase. Ich benutzte deshalb die Lösungen der Leukobasen im folgenden, stets ohne das Zink zu entfernen, da dies eine Reihe zeitraubender Operationen beansprucht hätte, wobei zu befürchten war, dass sich ein Teil der Leukobase wieder oxydierte.

Bei den Farbstoffen kam nur der Einfluss der OH-Ionen in Betracht, deren Konzentration hier übrigens genau kontrolliert werden konnte. Das Ergebnis einer Versuchsreihe war folgendes:

Tabelle 7.

Zusammensetzung der Lösung:	$u\left(=\frac{u_1+u_2}{2}\right)$
40 ccm $^1/_{200}$-norm. Dibromfluoresceïn + 10 ccm $^2/_1$-norm. KOH	68·6
„ „ „ + 10 „ $^1/_1$- „ „	65·3
„ „ „ + 10 „ $^1/_2$- „ „	59·9
„ „ „ + 10 „ H_2O	14·15

Es ergab sich also, dass die OH-Ionen stark beschleunigend wirken. Die Zahlen zeigen aber ferner, dass diese Beschleunigung mit steigender Konzentration der OH-Ionen nur langsam von einem gewissen Punkte an zunimmt. Es ist dies vielleicht auch der Grund, weshalb sich bei den Leukobasen kein Einfluss der OH-Ionen zeigte, indem bei den betreffenden Versuchen keine neutrale Lösung zum Vergleiche mitbelichtet wurde und lediglich der Einfluss der Konzentration der OH-Ionen zur Messung gelangte.

Bei den folgenden Versuchen ist nun, wenn nicht anders bemerkt, die Konzentration der OH-Ionen und bei den Leukobasen auch die des gelösten Zinks stets der des Farbstoffes, resp. der Leukobase proportional. Nachdem nun so der Einfluss des gelösten Zinks, sowie der OH-Ionen aufgeklärt, sollten weitere Versuche dazu dienen, den der Konzentration der Leukobase, resp. des Farbstoffes zu bestimmen. Die Messungen geschahen in der Weise, dass Lösungen von verschiedener Konzentration

zugleich belichtet und die verbrauchten Sauerstoffmengen verglichen wurden. Die Lösungen waren stark alkalisch.

I. Leukobasen.

Tabelle 8.

Zusammensetzung der Lösung:		$u = \left(\frac{u_1 + u_2}{2}\right)$
Leukobase des Fluoresceïns ccm belichtet 9[30]—9[45] (Sonne)	1/50-norm.	41·7
	1/100 „	38·95
	1/200 „	35·5
	1/400 „	27·3

Tabelle 9.

Leukobase des Dibromfluoresceïns ccm belichtet 40 Min. (Trübes Wetter)	1/50-norm.	33·7
	1/100 „	44·6
	1/200 „	42·5
	1/400 „	29·2

Tabelle 10.

Leukobase des Tetrabromfluoresceïns belichtet 6 Min. (Sonne)	1/50-norm.	40·0
	1/100 „	54·1
	1/200 „	67·8
	1/400 „	59·8

Tabelle 11.

Leukobase des Tetrabromfluoresceïns belichtet 13 Min. (Sonne)	1/50-norm.	29·3
	1/100 „	36·5
	1/200 „	41·3
	1/400 „	38·8

Tabelle 12.

Leukobase des Tetrajodfluoresceïns	1/50-norm.	16·0
	1/100 „	12·3
	1/200 „	10·3
	1/400 „	9·1

Tabelle 13.

Leukobase des Tetrabromdichlorfluor.	1/50-norm.	27·0
	1/100 „	41·7
	1/400 „	37·5

II. Farbstoffe.

Tabelle 14.

Fluoresceïn	1/50-norm.	18·7
	1/100 „	38·5
	1/200 „	48·1
	1/400 „	35·8

Tabelle 15.

Zusammensetzung der Lösung:		$u = \left(\frac{u_1 + u_2}{2}\right)$
Dibromfluoresceïn	$^1/_{50}$-norm.	24·0
	$^1/_{100}$ „	28·2
	$^1/_{200}$ „	31·2
	$^1/_{400}$ „	22·3

Tabelle 16.

Tetrabromdichlorfluoresceïn	$^1/_{50}$-norm.	32·9
	$^1/_{100}$ „	30·7
	$^1/_{200}$ „	27·7
	$^1/_{400}$ „	17·8

Bei den vorstehenden Tabellen entspricht stets eine Tabelle einer Versuchsreihe. Die Tabellen sind untereinander nicht vergleichbar. Tabelle 10 und 11 behandeln die gleiche Leukobase. Sie sind beide angeführt, um zu zeigen, dass die Angabe der Belichtungsdauer keine Bedeutung hat. Wiewohl nämlich bei dem Versuche von Tabelle 11 die Belichtungsdauer etwa doppelt so lang war, als bei 10 und ferner beide Versuche im Sonnenlichte angestellt wurden, ist der Umsatz bei 11 geringer als bei 10. Derartige Unterschiede sind wohl in erster Linie auf Temperaturdifferenzen zurückzuführen. Beide Versuchsreihen haben jedoch gemeinsam, dass die Zu- und Abnahme bei den gleichen Konzentrationen erfolgt.

Aus den Tabellen ersehen wir nun bei den Leukobasen des Dibrom-, Tetrabom- und Tetrabromdichlorfluoresceïns, ferner bei Fluoresceïn und Dibromfluoresceïn, dass die verbrauchten Sauerstoffmengen nicht immer mit steigender Konzentration zunehmen. Auch bei der Leukobase des Fluoresceïns und Tetrajodfluoresceïns, ferner bei Tetrabromdichlorfluoresceïn steigt der Umsatz mit zunehmender Konzentration nur sehr langsam.

Um eine Erklärung für diese Verhältnisse zu finden, seien hier zunächst die Gesetzmässigkeiten, wie sie bis jetzt bekannt, auf vorliegenden Fall angewendet. Nernst giebt in seinem Lehrbuche für theoretische Chemie eine Theorie photochemischer Prozesse im homogenen System und sagt unter Zugrundelegung der allgemeinen Formel für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$V = kc_1^{n_1}c_2^{n_2}\ldots - k'c_1'^{n_1'}c_2'^{n_2'}\ldots$$

.... „Dann wird sich die Wirkung des Lichtes einfach darauf zurückführen lassen, dass die Geschwindigkeitskoëffizienten k und k' von der Lichtintensität abhängen, und es liegt die Annahme nahe, für die Erfahrungsthatsachen sprechen, dass die Änderungen dieser Koëffizienten für Licht der gleichen Sorte seiner Intensität proportional erfolge. Hier-

durch ist in der That die mathematische Beschreibung der photochemischen Prozesse gegeben; nur ist bei Ausführung der Rechnung darauf zu achten, dass wegen der optischen und photochemischen Absorption der Lichtstrahlen die Lichtintensität im Systeme von Punkt zu Punkt variiert, und dass demgemäss k und k' Funktionen des Ortes werden. Dies aber bedingt als weitere Komplikation, dass infolge der wechselnden Reaktionsgeschwindigkeit Konzentrationsunterschiede im Systeme auftreten, die sich durch Diffusion ausgleichen werden."

Wenden wir diese Betrachtungen auf unseren Fall an, indem wir annehmen, dass die Reaktion in der Lösung zwischen der Leukobase und dem gelösten Sauerstoff vor sich geht. Zunächst sei sodann das diesbezügliche Verhalten der Leukobasen von Dibromfluoresceïn etc. betrachtet, bei denen die nach gleicher Zeit umgesetzten Mengen mit steigender Konzentration durch ein Maximum gehen. Wir können hier zunächst einige Vereinfachungen einführen, indem einmal die Konzentration des Sauerstoffs während der Reaktion praktisch konstant bleibt, indem die Druckabnahme in den Gefässen während der Reaktion nur gering ist und durch das Schütteln die Lösungen stets mit Sauerstoff gesättigt sind. Ferner werden infolge des Schüttelns keine Konzentrationsunterschiede auftreten. Auch können wir k' in der vorstehenden Formel praktisch gleich Null setzen, indem die Reaktion:

Leukobase + Sauerstoff = Farbstoff + Wasser

praktisch vollständig im Sinne der Gleichung von links nach rechts verläuft. Ferner ist in gleichen Zeiten die verbrauchte Sauerstoffmenge der Reaktionsgeschwindigkeit proportional, so dass, falls wir uns diesen Proportionalitätsfaktor in der Konstanten k enthalten denken, die vorstehende Gleichung in unserem Falle die Form annimmt:

$$u = kc^n.$$

Nun ist noch zu berücksichtigen, dass k der Lichtintensität proportional ist und, da diese in der Lösung mit zunehmender Schichtdicke stetig abnimmt, eine Funktion des Ortes ist. Führen wir die Berechnung zunächst für homogenes Licht durch, so sind hier die Gesetze von Lambert, Beer, Bunsen und Roscoe zu berücksichtigen.

Ist nämlich die Intensität des Lichtes $I_{(1)}$ nach Durchgang der Schicht $I_1 = I_0 \cdot m$, wobei m ein echter Bruch, I_0 die Intensität des eintretenden Lichtes ist, so beträgt sie nach dem Passieren von n Schichten von der Dicke 1 und dem gleichen Absorptionsvermögen:

$$I_{(n)} = I_{(0)} \cdot m^n.$$

m ist nun wiederum bei Lösungen eine Funktion der Konzentration des absorbierenden Stoffes, und zwar derart, dass:

$$m_c = m_1{}^c,$$

wenn $m_{(1)}$ das Absorptionsvermögen der Lösung für die Konzentration 1 bedeutet.

Da nach den Untersuchungen von **Bunsen** und **Roscoe** für die photochemische Absorption die gleichen Gesetze gelten, wie für die optische, so genügen die vorstehenden Daten für unsere Rechnung.

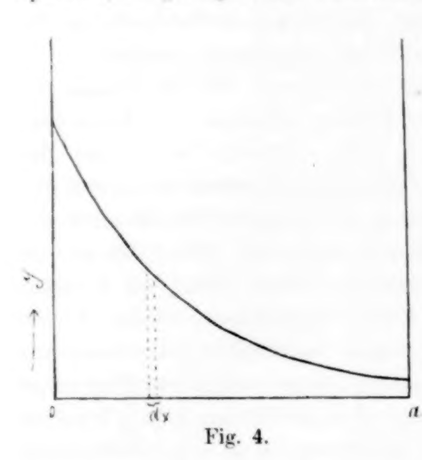


Fig. 4.

Fig. 4 gebe ein Bild von dem Verlaufe der Absorption in den Lösungen der Leukobase, indem die Abscisse die Schichtdicke a, die Ordinate die Intensität des Lichtes angebe.

In der sehr sehr dünnen Schicht dx ist sodann der Sauerstoffverbrauch du:

$$du = c^n h\, I_{(x)} \cdot dx.$$

Nun ist:

$$I_{(x)} = I_0 \cdot m^{cx},$$

also:

$$du = kc^n \cdot I_0\, m^{cx} \cdot dx$$

und:

$$u = k\, I_0 \cdot c^n \int_{x=0}^{x=a} m^{cx} \cdot dx.$$

$$u = c^n k \frac{I_0\, m^{cx}}{c \ln m} + C.$$

Zur Berechnung der Konstanten C setzen wir für x den Wert $x = 0$ ein und erhalten sodann für $x = a$:

$$u = k \frac{c^{n-1} \cdot I_0}{\ln m} (m^{ca} - 1).$$

Es fragt sich nun, ob diese Formel für u mit steigendem c das beobachtete Maximum erklären kann.

Der erste Differentialquotient giebt nun für ein Maximum oder Minimum die Bedingung:

$$(n-1)(m^{ca} - 1) = -\, c\, m^{ca}\, a \ln m,$$

oder:

$$a \ln m \cdot c\, m^{ca} + (n-1)\, m^{ca} = n - 1.$$

Man ersieht aus dieser Formel unmittelbar, dass für $c = 0$ die linke Seite gleich $n - 1$ wird, die Gleichung also erfüllt ist.

Setzt man nun in der Gleichung für u $c = 0$, so wird auch $u = 0$, es tritt also ein Minimum hier ein.

Man sieht also, dass die im Vorstehenden gemachten Annahmen das Maximum nicht erklären können. Da für die Art des homogenen Lichtes keine Annahme gemacht wurde, so lassen sich die vorstehenden Berechnungen für homogenes Licht jeder Art durchführen, und es lässt sich zeigen, dass auch für nicht homogenes Licht dieselben Beziehungen sich ergeben werden.

Eine Störung des regelmässigen Reaktionsverlaufes ist nun noch durch Autokatalyse möglich, und die folgenden Messungen werden zeigen, dass diese thatsächlich, wenigstens bei den Leukobasen vorliegt. Eine Erklärung des hier gefundenen Maximums ergiebt jedoch auch diese Annahme nicht.

Eine weitere Möglichkeit ist, dass sich an der Reaktion nur die Ionen der Leukobase, resp. des Farbstoffes beteiligen. Ein Beispiel dafür, dass derartige lichtempfindliche Vorgänge Ionenreaktionen sein können, bietet ja nach den Untersuchungen von Roloff[1]) die Reaktion zwischen Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat, bei der bekanntlich im Lichte Quecksilberchlorür ausgeschieden wird. Die Reaktion verläuft nach Roloff nach der Gleichung:

$$2Hg^{\cdot\cdot} + C_2O_4'' = 2Hg^{\cdot} + 2CO_2$$

oder:

$$2Hg^{\cdot\cdot} + 2HC_2O_4' = 2Hg^{\cdot} + C_2H_2O_4 + 2CO_2,$$

so dass in erster Linie die Konzentration der Ionen in Frage kommt.

In unserem Falle lassen sich die Verhältnisse nicht mathematisch ausdrücken, da durch die Hydrolyse und das zugesetzte Alkali die Änderungen der Dissociation mit der Konzentration sich nicht durch einfache Formeln ausdrücken lassen.

Eine einfache Überlegung ergiebt jedoch, dass auch in diesem Falle kein Maximum möglich ist, da die absolute Ionenkonzentration mit steigender Konzentration des Farbstoffes, resp. der Leukobase ebenfalls stets zunehmen muss.

Eine Erklärung der vorliegenden Verhältnisse ist aber gleichwohl damit gegeben, wenn wir die weitere Annahme machen, dass die Absorptionsgebiete des undissociierten Farbstoffes und seiner Ionen sich decken oder doch teilweise zusammenfallen. Diese Annahme gewinnt an Wahrscheinlichkeit dadurch, dass diese Farbstoffe in wässeriger Lösung annähernd die gleiche Farbe besitzen wie in einer solchen von Alkohol, Schwefelsäure, Eisessig. In diesem Falle würden also, gleichviel, ob nur der undissociierte Farbstoff oder sein Ion sich an der Reaktion beteiligen, mit steigender Konzentration zwei entgegen-

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 327 (1894).

gesetzt wirkende Faktoren sich bethätigen. Einmal nämlich wird die Konzentration des wirksamen Bestandteiles erhöht und damit die Reaktionsgeschwindigkeit. Andererseits wird aber der andere Bestandteil, der durch seine Absorption die Intensität des Lichtes vermindert, ebenfalls vermehrt, und es lässt sich leicht einsehen, dass unter Umständen von einer gewissen Konzentration ab der Einfluss des zweiten Faktors den des ersten übertreffen kann und dann natürlich ein weiteres Steigern der Konzentration eventuell ein Vermindern der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge haben muss.

War auch eine direkte experimentelle Prüfung dieser Annahme nicht möglich, so war doch zu erwarten, dass dann bei stark verdünnten Lösungen sich besonders einfache Verhältnisse vorfinden würden. In der That erfüllten die Versuche, wenigstens teilweise, diese Erwartung. Ein Versuch mit Tetrabromdichlorfluoresceïn, bei dem der Alkaliüberschuss der Konzentration des Farbstoffes proportional war, ergab nämlich folgendes Resultat:

Tabelle 17.

Konzentration des Farbstoffes	$u = \left(\frac{u_1 + u_2}{2}\right)$	Verhältnis der Konzentration	Verhältnis der umgesetzten Mengen
$^1/_{400}$	77·5	6	7·2
$^1/_{600}$	51·4	4	4·8
$^1/_{800}$	34·5	3	3·2
$^1/_{1200}$	21·5	2	2·0

Bei gleichem Gehalte an Alkali in sämtlichen Lösungen fand sich folgendes Verhältnis:

Tabelle 18.

$^1/_{400}$	125·0	6	5·5
$^1/_{600}$	90·0	4	3·9
$^1/_{800}$	67·0	3	2·96
$^1/_{1200}$	46·1	2	2·0

Man ersieht aus diesen Zahlen, dass bei ganz geringen Konzentrationen die umgesetzten Mengen etwa in demselben Verhältnisse wie die Konzentrationen stehen. Bei dem ersten Versuche steigt das Verhältnis der umgesetzten Mengen rascher als das der Konzentration, was wohl dem höheren Gehalte an *OH*-Ionen und der dadurch hervorgebrachten grösseren katalytischen Wirkung derselben zuzuschreiben ist. Bei dem zweiten Versuche dagegen ist das Verhältnis umgekehrt, und man sieht deutlich, dass der Quotient aus dem dritten und vierten Werte einer Horizontalreihe mit steigender Konzentration immer mehr von 1 abweicht, ein Umstand, der direkt die Wahrscheinlichkeit unserer Annahme bekräftigt.

Bei anderen Farbstoffen sind die Verhältnisse auch bei derart geringen Konzentrationen nicht so einfach wie bei dem angeführten Beispiele. Immer aber ergiebt sich, dass bei diesen geringen Konzentrationen mit steigender Konzentration die Zunahme der umgesetzten Mengen eine bedeutend grössere ist, als bei der entsprechenden Konzentrationssteigerung bei höheren Anfangskonzentrationen.

Bei den Leukobasen ergaben sich keine derartig einfachen Verhältnisse. Der Grund hierfür ist in dem Einflusse, den der entstehende Farbstoff auf die Oxydationsgeschwindigkeit der Leukobase ausübt, zu suchen.

6. Einfluss des entstehenden Farbstoffes auf die Oxydationsgeschwindigkeit der Leukobase. Einfluss fremder Farbstoffe bei den Leukobasen und Farbstoffen.

Bei den im vorhergehenden Kapitel behandelten Messungen über den Einfluss der Konzentration der Leukobase, resp. des Farbstoffes auf die Oxydationsgeschwindigkeit, erwies sich bei den ersteren, wie schon bemerkt, als komplizierend der Umstand, dass das Reaktionsprodukt der Leukobase, nämlich der entstehende Farbstoff, einen Einfluss auf die Reaktion ausüben konnte. Dieser Einfluss konnte zweifacher Art sein. Entweder verzögernd, indem die Absorptionsgebiete des Farbstoffes und der Leukobase teilweise zusammenfallen, oder aber auch sensibilisierend, entsprechend dem Verhalten der Farbstoffe gegen die Silberhalogene im Lichte. Zunächst wurde nun das Verhalten der Farbstoffe gegen die eigene Leukobase untersucht, indem die Lösung der Leukobase mit verschiedenen Mengen ihres Farbstoffes versetzt wurde. Die Zusammensetzung der Lösungen sowie das Ergebnis der Versuche zeigen folgende Tabellen.

Zusammensetzung der Lösung: $u = \left(\frac{u_1 + u_2}{2}\right)$

Tabelle 19. Tetrabromfluoresceïn

$^1/_{200}$-norm.	Leukobase			40·2
„	„	$^1/_{400}$-norm.	Farbstoff	28·6
„	„	$^1/_{200}$ „	„	18·9
„	„	$^1/_{100}$ „	„	8·9

Tabelle 20. Dibromfluoresceïn

$^1/_{400}$-norm.	Leukobase			34·0
„	„	$^1/_{400}$-norm.	Farbstoff	28·3
„	„	$^1/_{200}$ „	„	20·5
„	„	$^1/_{100}$ „	„	12·3

Zusammensetzung der Lösung:	$u = \left(\frac{u_1 + u_2}{2}\right)$

Tabelle 21.

	Tetrabromdichlorfluoresceïn
$^1/_{200}$-norm. Leukobase	83·8
„ „ $^1/_{400}$-norm. Farbstoff	72·3
„ „ $^1/_{200}$- „ „	56·7
„ „ $^1/_{100}$- „ „	36·3

Tabelle 22.

	Tetrabromtetrachlorfluoresceïn
$^1/_{200}$-norm. Leukobase	27·0
„ „ $^1/_{400}$- „ „	44·2
„ „ $^1/_{200}$- „ „	27·3
„ „ $^1/_{100}$- „ „	12·0

Tabelle 23.

	Tetrajodfluoresceïn
$^1/_{200}$-norm. Leukobase	20·7
„ „ $^1/_{400}$-norm. Farbstoff	79·7
„ „ $^1/_{200}$- „ „	69·2
„ „ $^1/_{100}$- „ „	56·0

Tabelle 24.

	Tetrajoddichlorfluoresceïn
$^1/_{200}$-norm. Leukobase	27·0
„ „ $^1/_{400}$-norm. Farbstoff	114·9
„ „ $^1/_{200}$- „ „	77·0
„ „ $^1/_{100}$- „ „	52·3

Tabelle 25.

	Tetrajodtetrachlorfluoresceïn
$^1/_{200}$-norm. Leukobase	13·5
„ „ $^1/_{400}$-norm. Farbstoff	47·2
„ „ $^1/_{200}$- „ „	34·0
„ „ $^1/_{100}$- „ „	19·5

Aus diesen Tabellen ersehen wir, dass bei Dibrom-, Tetrabrom-, Tetrabromdichlorfluoresceïn bei den in der Tabelle angegebenen Konzentrationen der Farbstoff die Oxydation der Leukobase verzögert. Bei Tetrabromtetrachlor-, Tetrajod-, Tetrajoddichlor- und Tetrajodtetrachlorfluoresceïn tritt anfangs eine sehr starke Beschleunigung der Oxydation der Leukobase ein, die jedoch mit steigender Konzentration des Farbstoffes rasch wieder abnimmt. Da bei diesen letzteren Versuchen die Wirkung des Farbstoffes sich in hohem Grade von seiner Konzentration abhängig zeigte, so war es möglich, dass auch bei den zuerst erwähnten

Leukobasen, bei denen sich unter den angewandten Bedingungen keine Sensibilisation durch den Farbstoff zeigte, diese bei geringeren Anfangskonzentrationen des Farbstoffes eintrat. Ein diesbezüglicher Versuch mit Tetrabromfluoresceïn ergab folgendes Resultat.

Tabelle 26.

Zusammensetzung der Lösung				$u = \left(\frac{u_1 + u_2}{2}\right)$
$^1/_{200}$-norm. Leukobase				27·3
„	„	$^1/_{1000}$-norm.	Farbstoff	28·2
„	„	$^1/_{800}$ „	„	28·6
„	„	$^1/_{400}$ „	„	20·9

Es tritt also bei diesen ganz geringen Konzentrationen des Farbstoffes eine Beschleunigung der Oxydation der Leukobase ein, doch ist dieselbe so gering, dass die dadurch bewirkte Zunahme der umgesetzten Menge noch weit innerhalb der Versuchsfehler liegt.

Es wurde nun noch der Einfluss untersucht, den der Zusatz verschiedener Farbstoffe auf die Oxydationsgeschwindigkeit einer Leukobase ausübt. Zu diesem Zwecke wurden 40 ccm einer $^1/_{100}$-norm. Lösung der Leukobase des Fluoresceïns mit 10 ccm der verschiedenen Farbstofflösungen von $^1/_{50}$ Normalität versetzt. Da die Versuche mehrere Versuchsreihen umfassten, wurde stets eine Lösung der Leukobase, die mit 10 ccm $^1/_{50}$ Fluoresceïnlösung versetzt war, zum Vergleiche mitbelichtet. Das Ergebnis der Versuche war folgendes:

Zusammensetzung der Lösung $u = \left(\frac{u_1 + u_2}{2}\right)$

Tabelle 27.

40 ccm $^1/_{100}$-norm. Leukobasen des Fluoresceïns + 10 ccm

a.	$^1/_{50}$-norm.	Tribrommononitrofluoresceïn	23·7
b.	$^1/_{50}$ „	Fluoresceïn	28·6
c.	$^1/_{50}$ „	Tetrabromdichlorfluoresceïn	115·0
d.	$^1/_{50}$ „	Tetrabromtetrachlorfluoresceïn	110·0
e.	$^1/_{50}$ „	Tetrabromdichlormononitrofluoresceïn	47·5

Tabelle 28.

a.	$^1/_{50}$-norm.	Fluoresceïn	31·5
b.		H_2O	20·8
c.	$^1/_{50}$-norm.	Tetrajodfluoresceïn	92·0
d.	$^1/_{50}$ „	Tetrajoddichlorfluoresceïn	128·0
e.	$^1/_{50}$ „	Tetrajodtetrachlorfluoresceïn	91·0

Tabelle 29.

a.	$^1/_{50}$-norm.	Fluoresceïn	14·0
b.	„	H_2O	9·0
c.	„	Dibromfluoresceïn	32·7
d.	„	Tetrabromfluoresceïn	30·9

Um die Zahlen dieser drei Versuchsreihen untereinander vergleichen zu können, setzen wir den Sauerstoffverbrauch in den mit Wasser versetzten Lösungen gleich 1 und erhalten dann, indem wir in der ersten Versuchsreihe den Wert bei Zusatz von Wasser aus dem bei Zusatz von Fluoresceïn durch Division mit 1·5 berechnen, folgende Tabelle, die einen Vergleich der Wirkung der einzelnen Farbstoffe auf die Oxydationsgeschwindigkeit des Fluoresceïns bei diesen Konzentrationen ergiebt.

Tabelle 30.

Name des zuges. Farbstoffes	$\frac{u \text{ (bei Farbstoffzusatz)}}{u \text{ (ohne Farbstoffzusatz)}}$
Fluoresceïn	1·5
Dibromfluoresceïn	3·6
Tetrabromfluoresceïn	3·3
Tribrommononitrofluoresceïn	1·25
Tetrabromdichlorfluoresceïn	6·0
Tetrabromtetrachlorfluoresceïn	5·8
Tetrabromdichlormononitrofluoresceïn	2·5
Tetrajodfluoresceïn	4·4
Tetrajoddichlorfluoresceïn	6·2
Tetrajodtetrachlorfluoresceïn	4·4

Es zeigt sich also, dass sämtliche Farbstoffe die Oxydationsgeschwindigkeit der Leukobase des Fluoresceïns erhöhen. Was den Einfluss der verschiedenen Substituenten betrifft, so steigt die Wirksamkeit anfangs mit dem Anwachsen des Molekulargewichtes, um dann wieder abzunehmen. Durch Eintritt der Nitrogruppe in den Farbstoff wird das Sensibilisierungsvermögen desselben bedeuterd vermindert.

Diese Verhältnisse ändern sich natürlich von Fall zu Fall, indem die Wirkung des zugesetzten Farbstoffes von seiner Konzentration abhängt und ausserdem bei den verschiedenen Leukobasen verschieden ist. Um diese Abhängigkeit von der Konzentration zu zeigen, seien folgende Versuche angeführt:

Tabelle 31.

Zusammensetzung der Lösung:	$u = \left(\frac{u_1 + u_2}{2}\right)$
40 ccm $^1/_{100}$-norm. Fluoresceïnleukobase +	
10 ccm $^1/_{500}$-norm. Tetrajodfluoresceïn	75·0
" $^1/_{200}$ " "	82·5
" $^1/_{100}$ " "	77·5
" H_2O	18·0

Tabelle 32.

40 ccm $^1/_{100}$-norm. Fluoresceïnleukobase +	
10 ccm $^1/_{500}$-norm. Tetrabromfluoresceïn	81·7

Zusammensetzung der Lösung	$u = \left(\frac{u_1 + u_2}{2}\right)$
40 ccm $^1/_{100}$-norm. Fluoresceïnleukobase +	
10 ccm $^1/_{200}$-norm. Tetrabromfluoresceïn	90·2
„ $^1/_{100}$ „ „	70·7
„ $^1/_{50}$ „ „	44·8
„ H_2O	13·1

Tabelle 33.

40 ccm $^1/_{100}$-norm. Fluoresceïnleukobase +	
10 ccm $^1/_{500}$-norm. Tetrabromtetrachlorfluoresceïn	102·6
„ $^1/_{200}$ „ „	101·6
„ $^1/_{100}$ „ „	89·6
„ $^1/_{50}$ „ „	73·1
„ H_2O	14·0

Man ersieht aus diesen Zahlen, dass die Änderung der Wirkung des zugesetzten Farbstoffes mit steigender Konzentration desselben durch ein Maximum geht, das jedoch bei Tetrabromtetrachlorfluoresceïn bei den untersuchten Konzentrationen bereits überschritten war.

Bei anderen Leukobasen ist die Wirkung zugesetzter Farbstoffe bei denselben Konzentrationen eine wesentlich andere; so ergab z. B. ein Versuch mit der Leukobase des Tetrabromfluoresceïns folgendes Resultat.

Tabelle 34.

Zusammensetzung der Lösung:	$u = \left(\frac{u_1 + u_2}{2}\right)$
40 ccm $^1/_{100}$-norm. Tetrabromfluoresceïnleukobase +	
a. 10 ccm $^1/_{50}$-norm. Tetrajodfluoresceïn	67·2
b. „ „ Tetrajoddichlorfluoresceïn	80·2
c. „ , Tetrabromdichlorfluoresceïn	82·0
d. „ „ Tetrabromtetrachlorfluorescein	70·0
e. „ H_2O	90·2

Es bewirkt also hier der Zusatz von Farbstoffen eine Verzögerung der Oxydationsgeschwindigkeit der Leukobase des Tetrabromfluoresceïns. Bei geringeren Konzentrationen des zugesetzten Farbstoffes trat jedoch auch hier eine Beschleunigung ein.

Weiter ergab sich nun die Frage, auf welchen Umstand diese beschleunigende, resp. verzögernde Wirkung der Farbstoffe auf die Oxydationsgeschwindigkeit der Leukobasen zurückzuführen sei. Zunächst war ja denkbar, dass die Erhöhung der Geschwindigkeit nur eine scheinbare war. Es ist ja auch der entstehende, resp. zugesetzte Farbstoff lichtempfindlich und zersetzt sich unter Sauerstoffverbrauch. Es konnte also der grössere Sauerstoffverbrauch bei nicht allzuhohen Konzentrationen des Farbstoffes daher rühren, dass beide Reaktionen — die

Oxydation der Leukobase und die des Farbstoffes — ohne gegenseitige Beeinflussung neben einander verliefen. Die Verzögerungen dagegen bei höheren Konzentrationen wären dann dadurch zu erklären, dass der Farbstoff bei diesen Konzentrationen als Lichtfilter wirkte und dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Oxydation der Leukobase verminderte, so dass der gemessene Sauerstoffverbrauch in diesem Falle in erster Linie der Oxydation des Farbstoffes zuzuschreiben wäre.

Ein Vergleich der Oxydationsgeschwindigkeit der Farbstoffe und Leukobasen ergab jedoch, dass erstere sich bedeutend langsamer oxydieren als letztere, so dass die obige Annahme die so beträchtliche Zunahme des Sauerstoffverbrauches bei Zusatz von Farbstoffen nicht zu erklären vermag.

Es scheint also die Wirkung der Farbstoffe eine katalytische zu sein. Diese Ansicht wird noch bestärkt durch das Ergebnis einiger Versuche, die zeigen sollten, bis zu welchen Verdünnungen der Farbstoff noch beschleunigend wirkt.

Ich wählte als Beispiel die Wirkung des Tetrabromfluoresceïns und die des Tetrabromtetrachlorfluoresceïns auf die Leukobase des Fluoresceïns. Die Lösungen waren an Fluoresceïn $^1/_{200}$-norm.; die Konzentration des zugesetzten Farbstoffes ergiebt sich aus den Tabellen.

Konzentration des zugesetzten Farbstoffs:		$u = \left(\frac{u_1 + u_2}{2}\right)$

Tabelle 35.

Tetrabromfluoresceïn	$^1/_{5000}$-norm.	68·0
	$^1/_{10000}$ „	55·0
	$^1/_{20000}$ „	45·5
	$^1/_{40000}$ „	35·5
Leukobase ohne Zusatz		10·0

Tabelle 36.

Tetrabromfluoresceïn	$^1/_{80000}$-norm.	61·5
	$^1/_{160000}$ „	50·3
	$^1/_{320000}$ „	42·2
Leukobase ohne Zusatz		27·0

Tabelle 37.

Tetrabromtetrachlorfluoresceïn	$^1/_{5000}$-norm.	38·3
	$^1/_{10000}$ „	34·0
	$^1/_{20000}$ „	28·3
	$^1/_{40000}$ „	24·6
Leukobase ohne Zusatz		4·3

Tabelle 38.

Konzentration des zugesetzten Farbstoffes:		$u = \left(\frac{u_1 + u_2}{2}\right)$
Tetrabromtetrachlorfluoresceïn	$^1/_{80000}$-norm.	20·6
	$^1/_{160000}$ „	17·6
	$^1/_{320000}$ „	11·1
	$^1/_{640000}$ „	9·1
Leukobase ohne Zusatz		5·25

Es zeigt sich also, dass der Farbstoff noch in ausserordentlich geringen Konzentrationen wirkt. Dass der erhöhte Sauerstoffverbrauch nicht darauf zurückzuführen ist, dass neben der ungestört verlaufenden Oxydation der Leukobase der Farbstoff Sauerstoff verbraucht, lässt sich nun auch durch eine einfache Rechnung mit Benutzung der aus den vorstehenden Tabellen erhaltenen Daten zeigen.

Verlaufen nämlich beide Oxydationsprozesse unabhängig voneinander, so muss die Differenz des Sauerstoffverbrauches bei Farbstoffzusatz und ohne denselben den Sauerstoffverbrauch des zugesetzten Farbstoffes ergeben.

Nehmen wir nun, um runde Zahlen zu erhalten, an, dass ein Mol Sauerstoff bei der Temperatur des Thermostaten und dem damaligen Barometerstande ein Volumen von ca. 30000 ccm besitze, und dass ein Mol des Farbstoffes zu seiner Oxydation n-Mole Sauerstoff benötige, so ergiebt sich, dass 50 ccm einer $^1/_{320000}$-norm. Farbstofflösung bei der vollständigen Oxydation:

$$\text{ca. } \frac{30000 \,.\, n \,.\, 50}{1000 \,.\, 320000} \text{ ccm Sauerstoff,}$$

d. i. ca. $n \,.\, ^1/_{200}$ ccm verbrauchen würden.

Thatsächlich betrug die Steigerung des Sauerstoffverbrauches bei dieser Konzentration des Farbstoffes bei Tetrabromfluoresceïn:

$$\text{ca. } (42{\cdot}2 - 27) \,.\, 0{\cdot}05 \text{ ccm} = 150 \cdot {}^1/_{200} \text{ ccm}$$

und bei Tetrabromtetrachlorfluoresceïn ca. $38{\cdot}5 \cdot {}^1/_{200}$ ccm, so dass also auch bei der Annahme, dass der ganze zugesetzte Farbstoff oxydiert worden sei, und dass die Oxydation des Farbstoffes unter dem grösstmöglichen Verbrauche von Sauerstoffmolekülen erfolge, immer noch weit mehr Sauerstoff als möglich verbraucht worden war. Es gewinnt also auch durch diese Überlegung die Annahme, dass der Einfluss der Farbstoffe ein katalytischer sei, an Wahrscheinlichkeit.

Natürlich haben wir es dann bei den Fällen, bei denen einer Leukobase ein fremder Farbstoff zugesetzt wurde, mit einer sogenannten kombinierten Katalyse zu thun, d. h. der Wirkung mehrerer Katalysatoren auf eine Reaktion. Denn wie die Tabellen 19–25 zeigen, beschleunigt

auch der entstehende Farbstoff unter geeigneten Umständen, d. i. bei geringen Konzentrationen die Oxydation seiner Leukobase. Wir haben also anfänglich zwei positive Katalysatoren. Nach einiger Zeit, wenn also die Konzentration des entstehenden Farbstoffes eine bestimmte Grenze erreicht hat, wirkt der entstehende Farbstoff in entgegengesetztem Sinne, so dass also die Wirkung des fremden zugesetzten Farbstoffes von einem gewissen Zeitpunkte ab eine um so geringere ist, nach je längerer Dauer der Sauerstoffverbrauch gemessen wird. Es wird nämlich in der Vergleichslösung ohne Farbstoffzusatz der entstehende Farbstoff noch lange beschleunigend wirken, wenn er in der durch fremden Farbstoff katalysierten Lösung bereits in entgegengesetztem Sinne thätig ist.

Eine Reihe von Versuchen, bei denen eine Leukobase mit zwei fremden Farbstoffen versetzt wurde, ergab, dass die Wirkung zweier Farbstoffe zwischen der der einzelnen Farbstoffe und meist sehr nahe der des wirksameren Farbstoffes liegt.

Bei den Farbstoffen ist der wechselseitige Einfluss, den dieselben auf die Lichtempfindlichkeit ausüben, bereits bekannt und von Geiger[1]) an einem Gemenge von Chrysanilin und Fuchsin untersucht worden. Chrysanilin ist in verdünnter wässeriger Lösung bedeutend lichtempfindlicher als Fuchsin. Ein Gemenge beider Farbstoffe bleicht ebenso rasch wie Chrysanilin allein.

Um diese Verhältnisse bei den von mir untersuchten Farbstoffen zu studieren, kombinierte ich Fluoresceïn mit verschiedenen anderen Farbstoffen. Die Konzentrationsverhältnisse ergeben sich aus den folgenden Tabellen.

Tabelle 39.

Zusammensetzung der Lösung			$u = \left(\frac{u_1 + u_2}{2}\right)$
49 ccm $^1/_{200}$-norm. Fluoresceïn + 1 ccm			
$^1/_{50}$-	„	Dibromfluoresceïn	40·2
$^1/_{50}$-	„	Tetrabromfluoresceïn	37·9
$^1/_{50}$-	„	Tetrabromdichlorfluoresceïn	78·6
$^1/_{50}$-	„	Tetrabromtetrachlorfluoresceïn	92·6
		H_2O	18·3

Tabelle 40.

Zusammensetzung der Lösung			$u = \left(\frac{u_1 + u_2}{2}\right)$
49 ccm $^1/_{200}$-norm. Fluoresceïn + 1 ccm			
$^1/_{50}$-	„	Tribrommononitrofluoresceïn	29·0
$^1/_{50}$-	„	Tetrajodfluoresceïn	39·7
$^1/_{50}$-	„	Tetrajoddichlorfluoresceïn	68·7
$^1/_{50}$-	„	Tetrajodtetrachlorfluoresceïn	62·3
		H_2O	19·4

[1]) Photograph. Mitteilungen 11.

Es tritt also auch hier eine Beschleunigung der Oxydation ein, falls man die Lösung von Fluoresceïn mit einem zweiten Farbstoffe versetzt.

Die Konzentrationen, bis zu welchen der zugesetzte Farbstoff wirksam ist, sind, wie bei den Leukobasen, sehr gering. Es zeigt dies folgender Versuch mit Fluoresceïn und Tetrabromtetrachlorfluoresceïn.

Tabelle 41.

Zusammensetzung der Lösung:	$u = \left(\frac{u_1 + u_2}{2}\right)$
$^1/_{200}$-norm. Fluoresceïn + $^1/_{40000}$-norm. Tetrabromfluoresceïn	49·7
„ „ + $^1/_{80000}$ „ „	40·3
„ „ + $^1/_{160000}$ „ „	33·1
„ „ ohne „	18·1

Die Ergebnisse dieser Versuche gestatten nun, falls man dieselben verallgemeinert und annimmt, dass ähnliche Verhältnisse sich auch bei den anderen Farbstoffen finden, einige Betrachtungen über die Farbenphotographie durch Körperfarben nach Wiener[1]). Es zeigt sich nämlich dann, dass ein Farbstoff, der für sich allein untersucht absorptionsmässig lichtempfindlich ist, keineswegs dies auch in einem Gemische von Farbstoffen zu sein braucht. Es muss also für die Auswahl geeigneter Farbstoffe zur Herstellung eines farbenempfänglichen Körpers, als dessen einfachsten Repräsentanten Wiener ein schwarzes Gemisch dreier absorptionsmässig lichtempfindlicher Farbstoffe bezeichnet, nicht nur das Verhalten der einzelnen Farbstoffe für sich allein bekannt sein, sondern es müssen auch die Wechselwirkungen der betreffenden Farbstoffe untereinander untersucht werden.

Ferner verdienen die Resultate der in diesem Kapitel berichteten Untersuchungen auch in praktischer Beziehung Beachtung. Bekanntlich werden nämlich zum Färben der Stoffe meist Gemische von Farbstoffen verwendet oder auch einem Farbstoffe geringe Mengen eines anderen zugesetzt, um ihm einen gewünschten Farbenton zu geben. Die vorstehenden Untersuchungen zeigen nun im Verein mit den Resultaten Geigers, dass durch derartige Zusätze die Lichtechtheit eines Farbstoffes sehr stark vermindert werden kann, so dass es ratsam erscheint, die Wirksamkeit solcher Farbstoffzusätze vor ihrer Anwendung nach dieser Richtung hin zu untersuchen.

Zum Schlusse dieses Kapitels seien einige Versuche erwähnt, die zeigen sollten, ob auch die Lichtempfindlichkeit anderer Reaktionen durch Zusatz von Farbstoffen beeinflusst wird. Die untersuchte Reaktion

[1]) Wied. Ann. **55**, 225.

war die zwischen Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat. Es wurden je 50 ccm der Ederschen Lösung in möglichst gleiche Reagenscylinder gebracht und bei einigen die Lösung durch Zusatz von ein paar Tropfen einer Farbstofflösung gefärbt. Sodann wurden die Cylinder gleichzeitig dem diffusen Tageslichte ausgesetzt und der entstandene Niederschlag gewogen. Das Ergebniss zweier Versuchsreihen *A* und *B* war folgendes; die Angaben ergeben das Mittel aus zwei Parallelversuchen.

Tabelle 42.

		Niederschlag in mg
A.	Ohne Farbstoffzusatz	67·0
	Mit Tetrabromtetrachlorfluoresceïn gef.	167·0
	Mit Tetrajodfluoresceïn gef.	85·2
B.	Ohne Farbstoffzusatz	178·1
	Mit Tetrabromfluoresceïn gefärbt	740·0

Man sieht, dass auch diese Reaktion durch Farbstoffe stark beschleunigt wird. Das entstehende Quecksilberchlorür adsorbiert den Farbstoff, so dass die mit Tetrajodfluoresceïn gefärbte Lösung nach dem Belichten farblos war und bei den anderen Farbstoffen viel heller als vorher. Der Niederschlag war in ersterem Falle rot, bei den beiden letzteren schwach rosa gefärbt.

7. Farbenempfindlichkeit der Leukobasen. Katalyse durch Metallsalze. Vergleich der Lichtempfindlichkeit der Farbstoffe.

Den im Vorausgehenden beschriebenen Messungen reihen sich nun eine Reihe solcher an, die einige Fragen, deren Beantwortung wünschenswert schien, in grossen Zügen behandeln. Eine genauere Behandlung dieser Verhältnisse machte der Herbst und die mit ihm eintretende trübe Witterung unmöglich.

Als erste dieser Fragen sei die Farbenempfindlichkeit der Leukobasen behandelt. Bekanntlich hat W. Vogel und vor ihm — wenn auch nicht in so allgemeiner Fassung — Herschel darauf hingewiesen, dass nur die Strahlen, die optisch absorbiert werden, chemisch wirksam sein können. Nach den in den Vorversuchen und im vorigen Kapitel gefundenen Verhältnissen war es jedoch wahrscheinlich, dass bei den Leukobasen auch die von dem entstehenden Farbstoffe absorbiert werdenden Strahlen wirksam sein würden, indem ja dieselben die katalytische Wirksamkeit des Farbstoffes bedingen oder doch unterstützen konnten.

Die Versuchsanordnung war bei diesen Versuchen die gleiche wie früher, nur bei den Absorptionsgefässen war eine Änderung getroffen. Fig. 5 giebt ein Bild der benutzten Gefässe. Dieselben fassten nurmehr

50 ccm und wurden deshalb nur mit 25 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit beschickt. Über diese Absorptionsgefässe wurde sodann ein weiterer Cylinder geschoben, wobei darauf geachtet wurde, dass sich das Absorptionsgefäss genau in der Mitte des Cylinders befand. Der Cylinder wurde nun mit der Flüssigkeit, die als Lichtfilter dienen sollte, gefüllt. Um keinen allzu starken Druck durch Temperaturerhöhung in dem Cylinder zu erhalten, und um denselben vollständig mit Flüssigkeit füllen zu können, war durch den Korkstopfen, der den Cylinder mit dem Absorptionsgefässe verband, eine enge Kapillare geschoben, durch die Flüssigkeit aus- oder Luft eintreten konnte. Die Kapillare war so eng, dass auch bei schnellem Rotieren der Gefässe keine Flüssigkeit herausgeschleudert wurde. Die Messungen erstreckten sich auf vier Leukobasen und hatten folgendes Resultat:

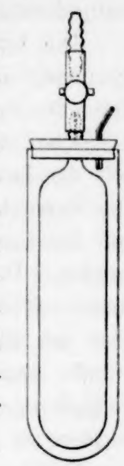


Fig. 5.

Tabelle 43.

$u = \left(\frac{u_1 + u_2}{2}\right)$ bei den Leukobasen des

Inhalt des äusseren Cylinders	Fluoresceïn	Tetrabromfluoresceïn	Tetrajodfluoresceïn	Tetrabromdichlorfluoresceïn
Luft	17·7	33·6	72·0	35·7
Wasser	21·5	38·5	77·5	41·7
20% Bichromatlösung	3·7	19·6	35·5	25·9
10% Kupferammoniumsulfatlösung	16·8	31·9	63·3	28·5
Lösung der untersuchten Leukobase	4·2	2·0	0·0	4·7
Lösung des untersuchten Farbstoffes	2·4	2·75	0·0	6·2

Es entspricht in dieser Tabelle je eine Vertikalreihe einer Versuchsreihe. Die Zahlen nebeneinander sind nicht vergleichbar. Die Zahlen in den verschiedenen Vertikalreihen zeigen nun alle so ziemlich denselben Gang. Der Umsatz in den Cylindern, denen Wasser vorgeschaltet war, ist etwas grösser als in denen, die mit einem Luftmantel umgeben waren. Es erklärt sich dies wohl aus den verschiedenen Reflexions- und Refraktionsverhältnissen. Die Wirkung der anderen Lichtfilter scheint eine Bestätigung der zu Beginn dieses Kapitels und im vorhergehenden ausgesprochenen Vermutung zu geben, dass die Fähigkeit der Farbstoffe katalytisch auf die Oxydation der Leukobase zu wirken durch Lichtabsorption erregt werde. Es geht dies besonders aus dem verschiedenen Verhalten der Leukobasen unter der Bichromatlösung hervor, sowie aus dem Umstande, dass unter dem vorgeschalteten Farbstoffe

bei allen untersuchten Leukobasen nur eine ganz geringe Oxydation stattgefunden hatte.

Die letztere Thatsache wird jedoch auch verständlich, wenn man annimmt, dass der Farbstoff und seine Leukobase im nichtsichtbaren Teile des Spektrums die gleichen Absorptionsgebiete besitzen.

Über den Einfluss von Metallsalzen auf die Oxydationsgeschwindigkeit der Leukobasen ist schon bei den Vorversuchen berichtet worden. Die Versuche konnten jedoch aus den dort angegebenen Gründen nicht auf die Leukobasen und Farbstoffe der Fluoresceïngruppe ausgedehnt werden. Die folgende Tabelle giebt das Resultat diesbezüglicher Versuche mit den Leukobasen und Farbstoffen dieser Gruppe. Die Leukobase des Fluoresceïns wurde hierbei in zwei verschiedenen Lösungsmitteln untersucht, nämlich in ammoniakalischer und in konzentriert essigsaurer Lösung. Die Lösung der Leukobase war $^1/_{200}$-normal; es wurden zu je 50 ccm dieser Lösung 2 ccm der Salzlösung von der aus der Tabelle ersichtlichen Konzentration gebracht. Die Zahlen der Tabelle entsprechen verschiedenen Versuchsreihen und sind deshalb umgerechnet auf den Umsatz ohne Salzzusatz, der gleich 1 gesetzt ist. Die dritte Kolumne ergiebt das Resultat einiger Versuchsreihen mit einer $^1/_{400}$-norm. Tetrabromdichlorfluoresceïnlösung. Der Farbstoff war in stark verdünnter Natronlauge gelöst; der Salzzusatz war der gleiche wie bei den Leukobasen.

Tabelle 44.

Zugesetztes Salz	Fluoresceïnleukobase a. in essigsaurer Lösung	Fluoresceïnleukobase b. in ammoniakalischer Lösung	Tetrabromdichlorfluoresceïn
$PbCl_2$ (gesättigt)	1·0	1·2	1·0
$^1/_{50}$-norm. $CuSO_4$	0·82	[4·0]	0·72
$^1/_{50}$-norm. $Fe(SO_4)_3$	0·9	—	—
$^1/_{50}$-norm. $NiSO_4$	1·0	1·25	1·0
$^1/_{50}$-norm. $CoSO_4$	1·1	1·3	0·73
$^1/_{50}$-norm. $UrO_2(C_2H_3O_2)_2$	0·91	1·0	—
$^1/_{50}$-norm. $AgNO_3$	1·0	1·25	—
$^1/_{50}$-norm. $Cd(NO_3)_2$	1·0	1·0	1·0
$HgCl_2$	0·92	1·0	1·0
$Al_2(SO_4)_3$	1·0	1·0	1·0

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass im allgemeinen keine bedeutenden katalytischen Wirkungen durch Metallsalze hervorgebracht werden. Bemerkenswert ist das Verhalten des Kupfersalzes, das in essigsaurer Lösung die Oxydation der Leukobase verzögert, in ammoniakalischer dagegen stark beschleunigt. Der Zahlenwert ist in Klammern gesetzt, weil die Reaktion bei Anwesenheit von Kupfersalzen in ammoniaka-

lischer Lösung auch im Dunkeln mit messbarer Geschwindigkeit vor sich geht, so dass die gemessenen Sauerstoffvolumina nicht mehr den im Lichte verbrauchten Sauerstoff allein repräsentierten.

Zum Schlusse seien die Ergebnisse einiger Versuche angeführt, die im Verein mit den schon in der Einleitung erwähnten und in den folgenden Kapiteln weiter ausgeführten Eigentümlichkeiten der Farbstoffe die Bestimmung der Lichtempfindlichkeit der Farbstoffe erschweren. Es zeigte sich nämlich, dass die Lichtempfindlichkeit von Präparaten von verschiedenen Bezugsquellen oft eine sehr stark verschiedene ist. So bleichte z. B. von zwei gleich konzentrierten Lösungen von Tetrabromdichlorfluoresceïn, die aus verschiedenen Präparaten hergestellt waren, die eine zwei- bis dreimal rascher als die andere. Das gleiche Verhalten zeigten zwei verschiedene Präparate von Tetrafluoresceïn.

Wahrscheinlich sind diese Verschiedenheiten auf geringe Verunreinigungen der betreffenden Präparate durch andere Farbstoffe zurückzuführen, die ja, wie im Kapitel 6 gezeigt, einen grossen Einfluss auf die Lichtempfindlichkeit des betreffenden Präparates ausüben können.

Ferner zeigen sich bei Lösungen des gleichen Präparates in vielen Fällen Verschiedenheiten, die von dem Alter der Lösung abhängen. Dieser Einfluss des Alters der Lösung macht sich besonders bei den Farbstoffen geltend, die ihre Farbe mit der Zeit auch im Dunkeln verändern, also auch sehr stark bei Tetrabromdichlorfluoresceïn. Bei diesem Farbstoffe erwies sich eine drei Tage alte Lösung drei- bis viermal lichtempfindlicher als eine frisch zubereitete.

Andere Farbstoffe, wie z. B. Fluoresceïn, zeigen diese Eigentümlichkeit nur in ganz geringem Grade.

8. Zusammenfassung der Resultate.

Die wichtigsten Resultate dieser Arbeit lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Die Leukobasen der Triphenylmethanfarbstoffe sind stark lichtempfindlich.

2. Durch Eintritt der Nitrogruppe in eine Leukobase der Fluoresceïnfarbstoffe wird die Geschwindigkeit, mit der sich die Leukobase im Dunkeln zum Farbstoffe oxydiert, stark erhöht.

3. Das Bleichen der Triphenylmethanfarbstoffe beruht auf Oxydation derselben.

4. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich an der im Lichte erfolgenden Reaktion in erster Linie die Ionen der Leukobasen und Farbstoffe beteiligen.

5. Bei den Leukobasen wirkt der entstehende Farbstoff so lange, als seine Konzentration nicht eine gewisse Grenze überschritten, beschleunigend auf die Oxydation der Leukobase.

6. Durch fremde Farbstoffe wird die Lichtempfindlichkeit der Leukobasen und Farbstoffe stark erhöht.

7. Auch die Reaktion zwischen Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat im Lichte wird durch Farbstoffzusatz stark beschleunigt.

8. Die katalytische Wirksamkeit der Farbstoffe bethätigt sich schon bei ausserordentlich geringen Konzentrationen derselben und geht mit steigender Konzentration der Farbstoffe durch ein Maximum.

9. Es ist in hohem Grade wahrscheinlich, dass die Fähigkeit der Farbstoffe, katalytisch zu wirken, durch Lichtabsorption erregt wird. Infolgedessen erstreckt sich die Farbenempfindlichkeit der Leukobasen nicht nur auf die Strahlen, die von den Leukobasen selbst absorbiert werden, sondern auch auf solche, die von dem entstehenden Farbstoffe absorbiert werden.

Ich ergreife an dieser Stelle mit Vergnügen die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Ostwald, für seine liebenswürdige Unterstützung während der Ausführung dieser Arbeit und das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen besten Dank auszusprechen. Herrn Privatdozenten Dr. Bodenstein und ganz besonders Herrn Privatdozenten Dr. Luther bin ich gleichfalls für ihre stets bereitwilligst erteilten Ratschläge zu grossem Danke verpflichtet.

Über die Dampfspannung von Mischkrystallen einiger isomorpher Salzhydrate.

Von

Reinhard Hollmann.

(Mit 9 Figuren im Text.)

1. Einleitung.

Schon im Jahre 1877 machte C. von Hauer[1]) an den Krystallen einiger rasch verwitternder Salzhydrate beiläufig die Beobachtung, „dass die Salze weniger leicht verwittern, welche eine isomorphe Beimischung enthalten, wenn letztere für sich luftbeständiger ist.“ So konnten die Krystalle von Eisenalaun, Bleidithionat und Kupferformiat dank einer Beimischung von resp. Thonerdealaun, Calcium- oder Strontiumdithionat und Baryum- oder Strontiumformiat unter Verschluss lange Zeit hindurch unversehrt aufbewahrt werden, während sie ohne die genannten Zusätze in kurzer Zeit verwitterten. Nach van't Hoff[2]) ist diese Erscheinung auf eine Verminderung der Maximaltension zurückzuführen. „Wesentlich ist,“ fügt er hinzu, „dass die beiden Bestandteile grössere Neigung zum Verwittern zeigen, als die Mischungen.“

Nach unseren Kenntnissen über die Wirkung von Zusätzen mit kleinerer Dampfspannung auf die Dampfspannung von Flüssigkeiten ist es sehr wahrscheinlich, dass die Beimischung eines Krystalls von niedrigerer Dampfspannung die des Krystalles von höherer Dampfspannung erniedrigen wird. Ob bei dem umgekehrten Verhältnis der Dampfspannungen ebenfalls eine Erniedrigung eintritt, darüber kann man im voraus auf Grund der Erfahrungen an flüssigen Lösungen keine sichere Entscheidung treffen. Auch aus den Daten von C. von Hauer, der nur Verwitterungsgeschwindigkeiten beobachtet hat, lässt sich kein Schluss über die Abhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes des Dampfes über Mischkrystallen von ihrer Konzentration ziehen. Ausserdem hat C. von Hauer nur konstatiert, dass die Mischkrystalle weniger leicht

[1]) Verhandlungen der k. k. geolog. Reichsanstalt 1877, 63.

[2]) J. H. van't Hoff, Vorlesungen über theoret. und physik. Chemie, Heft 2, 63.

verwittern, als eine der in ihnen enthaltenen Komponenten; über die andere, die Beimischung, bemerkt er nur, dass sie für sich luftbeständiger ist, als die andere reine Komponente.

Aus diesen Gründen hat Herr Prof. Dr. G. Tammann durch die physiko-mathematische Fakultät der kaiserl. Universität zu Dorpat die Frage nach der Abhängigkeit der Maximaltension einiger Mischkrystalle von ihrer Konzentration als Preisaufgabe gestellt.

Folgende Experimentaluntersuchung enthält eine bestimmte Antwort auf die oben gestellte Frage.

Um wirklich die Maximaltension, die sich auf das Gleichgewicht zwischen dem Mischkrystall und dem Dampf aus ihm bezieht, zu messen, ist folgendes zu berücksichtigen.

C. von Hauer bemühte sich, die einzelnen Krystallindividuen von nicht zu kleinen Dimensionen und mit gut ausgebildeten Flächen zu erhalten, und machte bei den zu diesem Zweck angestellten Züchtungsversuchen die Erfahrung[1]), dass „Krystalle, deren Substanz sehr rein dargestellt wurde, und die langsam gewachsen sind, daher schön spiegelnde Flächen besitzen, auffallend mehr der Verwitterung widerstehen, als solche, die unter entgegengesetzten Umständen entstanden sind". Häufig begünstigt eine isomorphe Beimischung unter sonst gleichen Krystallisationsbedingungen die regelmässige und gute Ausbildung der Begrenzungselemente, doch beobachtet man auch die entgegengesetzte Erscheinung nicht selten, so dass sich hierüber keine Regel aufstellen lässt[2]). Man kann sich leicht davon überzeugen, dass ein gut ausgebildeter und dabei unverletzter Krystall lange Zeit hindurch unverändert und durchsichtig[3]) bleibt, während nebenbei ein Krystallsplitter oder Bruchstück desselben Salzes bald trübe und undurchsichtig wird, mit anderen Worten verwittert. Es genügt häufig ein kleiner Riss im vorher unverletzten Krystall oder eine vorübergehende Temperaturerhöhung, um die Verwitterung einzuleiten, die dann unaufhaltsam durch den ganzen Krystall fortschreitet. Dasselbe findet oft bei gleichbleibenden Bedingungen (Temperatur, Druck) spontan und ohne allen äusseren sichtbaren Grund statt, indem anfangs wenige, dann immer mehr trübe Flecken auftreten, doch können dieselben oft Tage, ja Wochen und Monate lang

[1]) Loc. cit.

[2]) Vergl. Arzruni, Physik. Chemie der Krystalle 1893, 168.

[3]) Dass Wasserverlust unter Klarbleiben, wie von G. Tammann (Wied. Ann. **63**, 16. 1897) bei den Zeolithen und dem Magnesiumplatincyanür gefunden wurde, hier nicht vorliegt, wurde durch Wägungen nachgewiesen.

ausbleiben. Oft zeigt selbst das Krystallpulver das sonst nur bei intakten Krystallen vorkommende Verhalten, indem es sich dem Verlust der ersten Wasserteilchen hartnäckig widersetzt.

Dieses sind Verzögerungserscheinungen, die zu den unterkühlten Schmelzen und übersättigten Lösungen ein getreues Nebenstück bilden und keine gesetzmässige Abhängigkeit von der absoluten Höhe der Dampfspannung erkennen lassen. Daher sind diese Erscheinungen im stande, wenn man sie bei der Untersuchung nicht berücksichtigt, zu ganz verkehrten Vorstellungen über den wahren Wert der Dampfspannung zu führen. So verwitterten z. B. die heilen Krystalle des Kaliumeisenalauns anscheinend rascher, als solche des entsprechenden Chromalauns. Die Krystalle jenes Salzes wurden in kurzer Zeit äusserlich ganz trübe, während der Chromalaun nach derselben Zeit und unter denselben Bedingungen erst wenige kleine Verwitterungsflecken aufzuweisen hatte. Nach sorgfältiger Zerkleinerung der Krystalle und genügend langer Versuchsdauer erwies es sich jedoch, dass die Dampfspannung des Chromalauns bei 20° über 2 mm grösser ist, als die des entsprechenden Eisensalzes.

Die Widerstandsfähigkeit krystallisierter Salzhydrate (und zwar heiler Krystalle) gegen die Verwitterung hängt somit wesentlich einmal von dem Unterschied zwischen dem Maximaldruck des Dampfes über dem Krystall und dem gegebenen Dampfdruck, dann aber auch von der Beschaffenheit der Begrenzungselemente und der Anzahl der Verwitterungsflecken auf denselben ab. Berücksichtigt man, dass bei Mischkrystallen oft alle Umstände für deren Luftbeständigkeit günstig sind, und wohl erst recht bei den guten Exemplaren, die C. von Hauer unter Händen hatte, so erhellt aus dem Angeführten zur Genüge, dass die geringere Neigung zum Verwittern, durch welche sich die Mischkrystalle C. von Hauers vor den entsprechenden reinen Salzen auszeichneten, noch nicht notwendigerweise durch eine niedrigere Maximaltension bedingt zu sein braucht.

2. Methode der Dampfspannungsbestimmung.

Zur Messung der maximalen Dissociationsspannung wasserhaltiger Salze sind verschiedene Methoden benutzt worden. Die ältesten Versuche sind teils im Barometerrohr, teils im Hofmannschen Dampfdruckapparat angestellt worden. Auf die Unzuverlässigkeit der auf diesem Wege gewonnenen Resultate haben Horstmann[1]) und Pfaundler[2])

[1]) Ann. Chem. Pharm. Supplbd. 8, 125 (1870).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 4, 773 (1871).

hingewiesen. Erst nachdem das Quecksilber durch das spezifisch leichtere Olivenöl ersetzt wurde, und die Anwendung des hiermit beschickten Bremer-Froweinschen[1]) Differentialtensimeters eine genaue Ablesung gestattete, konnten die Messungen zur Prüfung thermodynamisch abgeleiteter Beziehungen dienen. — Neben diesen statischen Methoden mit direkter Ablesung sind auch indirekte, dynamische benutzt worden. So berechnete Müller-Erzbach[2]) die Maximaltension aus der Verdampfungsgeschwindigkeit bei konstantem äusseren Druck. Diese Methode verdient am wenigsten Zutrauen, da dieselbe zur Voraussetzung hat, dass an der Oberfläche des Krystalls immer die Maximaltension herrscht, was nach G. Tammann[3]) nicht zutrifft. Auch nimmt Müller-Erzbach an, dass die verdampfende Oberfläche konstant bleibt, wie beim Verdunsten des Wassers in einem Rohr mit konstantem Querschnitt. Dass dieses bei verwitternden Salzen jedenfalls nicht der Fall ist, hat C. R. Schulze[4]) gezeigt. — Schliesslich haben van Bemmelen[5]), Müller-Erzbach[6]) und G. Tammann[7]) den Dampfdruck von Hydraten dadurch bestimmt, dass sie Konzentrationen von Schwefelsäurelösungen ermittelten, welche dieselben Dampfspannungen haben, wie die zu untersuchenden Hydrate, und mit Hilfe der von Regnault bestimmten Dampfspannungen von Schwefelsäurelösungen dann den Dampfdruck über den Hydraten erfuhren.

Da es hier nicht darauf ankommt, die Maximalspannungen mit der grösstmöglichen Genauigkeit zu messen, so wurde diese indirekte und nicht die direkte manometrische Methode benutzt. Die Anwendung jener Methode war um so mehr geboten, als die zu untersuchenden Gleichgewichte sich sehr langsam einstellen. Auch haben die während der langen Versuchsdauer unvermeidlichen kleinen Temperaturschwankungen einen viel geringeren Einfluss auf das Resultat, als bei den tensimetrischen Messungen. Bei der Schwefelsäuremethode beträgt der durch eine Temperaturänderung um ΔT^0 bedingte Fehler:

$$\left(\frac{dp}{dT} - \frac{dp'}{dT}\right)\Delta T,$$

wo p den Druck über der Schwefelsäurelösung und p' den über dem Hydrat bedeuten. Bei 20° übersteigt für unsere Fälle jene Differenz nicht 0·1 mm. Demnach können die absoluten Werte der Dampfspannungen durch eine Temperaturveränderung um 0·2° um höchstens 0·02 mm fehler-

[1]) Diese Zeitschr. **1,** 5 (1887).
[2]) Wied. Ann. **23,** 607 (1884).
[3]) Wied. Ann. **33,** 322 (1888).
[4]) Wied. Ann. **31,** 204 (1887).
[5]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **13,** 233 (1896).
[6]) Diese Zeitschr. **19,** 135 (1896).
[7]) Wied. Ann. **63,** 16 (1897).

haft geworden sein. Dieser Fehler ist von der Grössenordnung derjenigen der Dampfspannungen der Schwefelsäurelösungen. Schliesslich ist die Schwefelsäuremethode in ihrer Anwendung einfacher, was bei einer so grossen Anzahl von Einzelbestimmungen sehr ins Gewicht fällt.

In gut schliessenden Gläsern mit weitem Halse, deren Stöpsel mit Fett bestrichen waren, wurden 2—3 g (selten etwas weniger) von den auf ihre Dampfspannung zu untersuchenden Salzhydraten in kleinen Glaseimerchen an den Stöpseln aufgehängt. Am Boden der Flaschen befand sich Schwefelsäurelösung von bekannter Konzentration. Durch tägliches Wägen der Schälchen mit Inhalt und systematische Veränderung der Konzentration der Schwefelsäure wurde schliesslich diejenige aufgefunden, über welcher die Salzhydrate bei wiederholten Wägungen keine Gewichtsänderung mehr erkennen liessen. Dabei ging man zuerst von einem Druck des Wasserdampfes (Konzentration der Schwefelsäure) aus, der um einige Millimeter unter der Dampfspannung des gepulverten Mischkrystalls lag, und hob bei täglicher Feststellung des Wasserverlustes bis auf 0·1 mg den Druck des Wasserdampfes alle zwei Tage um 1 mm durch Überhängen in eine andere Flasche. Sank der Gewichtsverlust pro Tag auf 0·1 mg, oder wurden kleine Wassermengen aufgenommen, so wurde das Pulver des Mischkrystalls ganz fein zerrieben, und in jedem Fall, auch wenn Wasser aufgenommen war nach Fortschaffung desselben, der Druck des Wasserdampfes in den Flaschen von 0·1 zu 0·1 mm nach 2—3 Tagen, zuletzt nach Verlauf einer Woche geändert. Es wurde dafür gesorgt, dass das Pulver vor Beginn der Feineinstellung noch ca. $^3/_4$ seines beim höchsten Druck abgebbaren Wassers enthielt. Betrug die Gewichtsänderung im Laufe einer Woche, bei wiederholten Wägungen innerhalb derselben, — 0·2 mg, so liess man das Pulver noch eine bis zwei Wochen in den verschlossenen Flaschen hängen, um eventuelle Wasseraufnahmen oder Verluste während der Wägungen zu vermeiden. War nach dieser Zeit keine Gewichtsänderung, grösser als — 0·1 mg eingetreten, der Wassergehalt also bis auf $^5/_{10000}$ konstant geblieben, so wurde angenommen, dass die Dampfspannungen der Schwefelsäurelösung und des Mischkrystalls einander gleich waren.

Es wäre sehr erwünscht gewesen, durch Überschreiten des jetzt aufgefundenen Gleichgewichtsdruckes von Wasserabgaben zu Wasseraufnahmen überzugehen, um so den Gleichgewichtsdruck, ähnlich dem Schmelzdruck [1]), innerhalb zweier Grenzen, zwischen denen er liegen muss,

[1]) Vergl. G. Tammann, Über die Grenzen des festen Zustandes II. — Wied. Ann. **66**, 480 (1898).

einzuschliessen. Doch war das nicht ausführbar, weil die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme bei kleinen Druckdifferenzen (bis 0·5 mm über jenem Gleichgewichtsdruck) sehr viel geringer ist, als die der Wasserabgabe. Dafür wurde aber nach Feststellung des Gleichgewichtsdruckes etwa die Hälfte der noch verfügbaren Wassermenge dem Hydratpulver entzogen und nochmals die Unveränderlichkeit des Gleichgewichtsdruckes durch Zurückhängen in die letzte Flasche oder Durchwanderung der letzten Flaschen erwiesen. Die Länge der Zeit, während welcher keine Gewichtsänderung bemerkt wurde, sowie der Umstand, dass man bei Wiederholung der Einstellung auf dieselbe Schwefelsäurekonzentration, über welcher keine Gewichtsänderung stattfand, kommt, beweisen wohl, dass die gefundenen Drucke wahre Maximaltensionen oder Gleichgewichtsdrucke sind.

Die Flaschen, ca. 20 zu gleicher Zeit, wurden in den Luftraum eines Wasserthermostaten eingeschlossen, dessen Temperatur auf 20° gehalten wurde. Die grössten Temperaturschwankungen betrugen ± 0·2°. Die Konzentration der Schwefelsäurelösungen wurde durch Ermittelung des spezifischen Gewichts mit der Westphalschen Wage bestimmt, wobei die Zahlen von Lunge und Isler[1]) benutzt wurden. Aus der Konzentration ergiebt sich die Dampfspannung durch graphische Interpolation unter Zugrundelegung der Regnaultschen[2]) Tabellen für 20°.

3. Auswahl des Materials. Darstellung der Mischkrystalle und Analyse derselben.

Was die Auswahl des Versuchsmaterials anbetrifft, so war zunächst der Gesichtspunkt massgebend, dass die Isomorphieverhältnisse schon genügend untersucht sein mussten, um von vornherein über die auftretenden, oft recht komplizierten Verhältnisse im klaren zu sein. Auch musste die Analyse an kleinen Salzmengen mit hinreichender Genauigkeit ausführbar sein. Diesen Anforderungen genügen wohl am besten die Alaune und die Vitriole der *Mg*-Reihe mit 5 und 7 Mol. Krystallwasser.

Durch wiederholtes Schütteln mit überschüssigen Krystallen wurden bei ca. 18° gesättigte Lösungen der reinen Salze[3]) hergestellt und nach dem Filtrieren in den Volumverhältnissen 1:9 bis 9:1 gemischt und in flachen Schalen der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die Temperatur betrug 17—19°. Durch häufiges energisches Umrühren der

---

[1]) Landolt-Börnstein, Tabellen S. 196—197. [2]) Dieselben S. 65.

[3]) Die Reinheit der zur Darstellung der Mischkrystalle verwandten Salze wurde in jedem einzelnen Fall durch eine qualitative Analyse geprüft.

gemischten Lösungen wurde einer Übersättigung und überstürzten Krystallisation vorgebeugt; ebenso ist die Entstehung von Schichtkrystallen dadurch ziemlich sicher ausgeschlossen. Um sich speziell hiervon zu überzeugen, wurden die äusseren Teile einiger Mischkrystalle auf dem Filter durch wiederholtes Begiessen mit destilliertem Wasser gelöst und der Rest nach dem Trocknen analysiert. Die Differenzen zwischen den hierbei erhaltenen Zahlen und den Resultaten der Analysen der entspr. nicht korrodierten Krystalle lagen innerhalb der Analysenfehler. Da sich die Zusammensetzung der Lösung im allgemeinen während der Ausscheidung von Mischkrystallen ändert, wodurch auch die Zusammensetzung des Bodenkörpers eine kontinuierliche Änderung erleidet, so muss man darauf bedacht sein, diese Änderung möglichst klein ausfallen zu lassen. Dieses wurde dadurch erreicht, dass nur $^1/_{20}$ bis $^1/_{10}$ der gelösten Salze zur Ausscheidung kamen. Die zuerst ausgeschiedenen Krystalle wurden von der Lösung getrennt, auf dem Saugfilter die noch anhängende Mutterlauge entfernt und die noch feuchten Krystalle mit wenig destilliertem Wasser abgespült. Nach oberflächlichem Abtrocknen zwischen Fliesspapier wurden unter der Lupe die zur Untersuchung tauglichen Exemplare ausgesucht.

Wo es sich um die Ausführung einer ganzen Reihe von Bestimmungen handelt, empfehlen sich die Titration und elektrolytische Bestimmung. Da man es hier mit Verbindungen von bekannter qualitativer Zusammensetzung zu thun hat, und auch der Wassergehalt in den meisten Fällen mit grosser Sicherheit bekannt ist, genügt die Bestimmung eines isomorphen Elements. Die einzelnen Bestimmungen wurden wenigstens zweimal ausgeführt; ihre Differenzen betrugen ± 0.03 bis $\pm 0.25\,^0/_0$, selten mehr und überstiegen in keinem Fall $\pm 0.5\,^0/_0$. Die erhaltenen Zahlen sind demgemäss auf eine Dezimale abgerundet. Durch Vorversuche wurde bei jedem Salzpaar festgestellt, welche Menge hinreichend ist, ohne die Zuverlässigkeit der Analyse zu gefährden. Zu diesem Zweck wurden kleine Quantitäten der einzelnen Komponenten in wechselnden Verhältnissen abgewogen, zusammen gelöst und die Bestimmung ausgeführt. Enthielt der Mischkrystall nur sehr wenig von dem Element, welches zur Bestimmung diente, so wurde eine etwas grössere Menge zur Analyse genommen und dieselbe zur Kontrolle noch ein drittes Mal ausgeführt.

4. Tabellen und Diagramme.

Die nach den angegebenen Verfahren gewonnenen Resultate sind im nächsten Kapitel in den Tabellen 1—7 zusammengestellt. In der

zweiten Kolonne derselben, welche die Überschrift „Gewichtsprozente" trägt, finden sich die Resultate der Analysen, welche so berechnet sind, dass sie die Gewichtsmengen der Komponenten in 100 Gewichtsteilen der Mischkrystalle angeben. Die Umrechnung dieser Zahlen auf „Molekularprozente," welche in der dritten Kolonne der Tabellen enthalten sind, geschah in der Weise, dass die Summe der in Grammmolekeln ausgedrückten Mengen der Einzelsalze gleich 100 Grammmolekeln gesetzt wurde. Die drei letzten Kolonnen enthalten resp. das spezifische Gewicht, die Konzentration der Schwefelsäurelösungen (in Gewichtsteilen H_2SO_4 in 100 Gewichtsteilen Lösung), und deren Dampfspannungen in Millim. Quecksilber.

Als Abscissen sämtlicher Diagramme ist die Zusammensetzung der Mischkrystalle in Molekularprozenten eingetragen. Die Dampfspannungen in mm Quecksilber, welche sich in der letzten Kolonne der Tabellen finden, dienen als Ordinaten der Dampfspannungsisothermen Fig. 4 und 9.

Die Ordinaten der Diagramme Fig. 1—3 und 5—8 sind Volumprozente der gesättigten Lösungen der Einzelsalze. Die Einheit des Konzentrationsmasses dieser Löslichkeitsisothermen ist somit eine andere, als die von H. W. Bakhuis Roozeboom[1]) benutzte. Um unsere Kurven dennoch mit letzteren vergleichen zu können, ist das Molekularverhältnis der Einzelsalze in den gemischten Lösungen aus der Konzentration der Vorratslösungen berechnet worden[2]). Die diesen Ordinaten entsprechenden Löslichkeitskurven sind punktiert gezeichnet. Es ist leicht einzusehen, dass Fehler von einigen Prozenten den allgemeinen Charakter der Kurven nicht verändern. Die Gestalt derselben stimmt in allen Fällen mit den von Roozeboom angegebenen Typen überein.

---

[1]) Diese Zeitschr. 8, 504 (1891).

[2]) Die Konzentration der Vorratslösungen wurde teils durch elektrolytische Bestimmung des in ihnen enthaltenen Metalles, teils aus ihrem spezifischen Gewicht ermittelt. Von einer Analyse der Lösungen, aus welchen sich die Mischkrystalle ausgeschieden hatten, wurde aus verschiedenen Gründen abgesehen. Zunächst war der Wunsch massgebend, möglichst rasch zur erforderlichen Quantität von Mischkrystallen zu gelangen und über deren Zusammensetzung im klaren zu sein, so dass die zeitraubende Herstellung eines endgültigen Gleichgewichtszustandes durch anhaltendes Schütteln der Krystalle mit ihren Lösungen unterblieb. Ausserdem wäre die ohnehin nicht geringe Anzahl der Analysen dadurch übermässig gewachsen.

Trotzdem haben auch die gegebenen nicht punktierten Kurven ihre Berechtigung, da aus denselben sofort zu ersehen war, in welchem Verhältnis die Vorratslösungen zu mischen waren, um Krystalle von einer gewünschten Zusammensetzung zu erhalten.

5. Versuche.

I. Kaliumeisenalaun und Kaliumaluminiumalaun.

Bald nach dem Mischen und Umrühren der gesättigten Lösungen schieden sich in der Lösung, welche 1 ***Fe***: 9 ***Al***[1]) enthielt, kleine Krystalle aus, die sehr langsam wuchsen. In den Lösungen 2 ***Fe***: 3 ***Al*** und 3 : 7 erfolgte die Krystallisation nach wenigen Stunden, und nach 24 Stunden war dieselbe in allen Lösungen im Gange. Die Dimensionen der Mischkrystalle nahmen mit steigendem Eisengehalt zu; ihre Färbung wurde immer deutlicher amethystfarben. Der äussere Habitus entsprach den reinen Salzen, und waren die Oktaëder- und Würfelflächen ziemlich gleichmässig ausgebildet.

Tabelle 1.

$K_2SO_4Fe_2(SO_4)_3 . 24H_2O$ und $K_2SO_4Al_2(SO_4)_3 . 24H_2O$.

Nr.	Gewichtsprozente		Molekularprozente		Spez. Gewicht der Schwefelsäure	Konzentration d. Schwefelsäure in Gew.-Proz.	Dampftension in mm *Hg*
	Fe-Alaun	*Al*-Alaun	*Fe*-Alaun	*Al*-Alaun			
1	0·0	100·0	0·0	100·0	1·566	65·57	2·0
2	4·2	95·8	4·0	96·0	1·590	67·59	1·7
3	8·2	91·8	7·8	92·2	1·603	68·79	1·5
4	16·0	84·0	15·2	84·8	1·606	69·06	1·4
5	25·8	74·2	24·6	75·4	1·596	68·14	1·6
6	40·9	59·1	39·3	60·7	1·564	65·41	2·1
7	56·4	43·6	54·9	45·1	1·472	57·08	3·9
8	63·8	36·2	62·4	37·6	1·399	50·01	6·5
9	73·0	27·0	71·8	28·2	1·350	44·82	8·1
10	79·1	20·9	78·1	21·9	1·357	45·56	7·9
11	89·6	10·4	89·0	11·0	1·351	44·93	8·1
12	98·3	1·7	98·2	1·8	1·308	40·20	9·9
13	100·0	0·0	100·0	0·0	1·285	37·45	10·9

Das Eisen wurde nach Reduktion desselben (mit einem Stückchen Zink in schwefelsaurer Lösung in einer Platinschale) durch Titration mit Chamäleonlösung bestimmt (siehe Tabelle 2 und Fig. 1 auf S. 202). Zur Analyse genügten 0·07 — 0·15 g. Der mittlere Fehler betrug hierbei $\pm$ 0·05 %.

Die Einstellung des Gleichgewichts erforderte 3½ Monate (siehe Fig. 4).

II. Kaliumchromalaun und Kaliumaluminiumalaun.

Die Kombination ***CrAl***-Alaun[2]) verhielt sich der vorigen sehr ähnlich, nur beanspruchte die Krystallisation etwas längere Zeit. Die ersten Krystallkeime erschienen in der Lösung, wo der Thonerdegehalt am kleinsten war. Die Dimensionen der Mischlinge wuchsen mit steigendem

[1]) Hier und in allen anderen Fällen ist diese Abkürzung gebraucht statt des längeren Ausdruckes: 1 Vol. der gesättigten Eisenalaunlösung und 9 Vol. der gesättigten Aluminiumalaunlösung. [2]) Mischkrystalle dieser Kombination sind von Rammelsberg dargestellt und analysiert worden (Pogg. Ann. **91**, 351. 1854).

Chromgehalt. Hinsichtlich der Farbe zeigten sie sämtliche Abstufungen vom Dunkelviolett des Chromalauns bis zur Amethystfarbe der Krystalle mit ca. 2% *Cr*-Alaun. Im Habitus glichen diese Krystalle vollständig den Mischlingen der vorigen Kombination.

Tabelle 2.

$K_2SO_4Cr_2(SO_4)_3 . 24\,H_2O$ und $K_2SO_4Al_2(SO_4)_3 . 24\,H_2O$.

Nr.	Gewichtsprozente		Molekularprozente		Spez. Gewicht der Schwefelsäure	Konzentration d. Schwefelsäure in Gew.-Proz.	Dampf-tension in mm *Hg*
	Cr-Alaun	*Al*-Alaun	*Cr*-Alaun	*Al*-Alaun			
1	0·0	100·0	0·0	100·0	1·566	65·57	2·0
2	2·4	97·6	2·3	97·7	1·590	67·59	1·7
3	18·0	82·0	17·2	82·8	1·602	68·69	1·5
4	30·0	70·0	28·9	71·1	1·599	68·42	1·5
5	42·3	57·7	41·1	58·9	1·568	65·74	2·0
6	54·6	45·4	53·3	46·7	1·495	59·22	3·3
7	64·4	35·6	63·2	36·8	1·431	53·21	5·4
8	67·4	32·6	66·3	33·7			
9	72·8	27·2	71·8	28·2	1·394	49·48	6·6
10	79·7	20·3	78·8	21·2	1·419	52·05	5·8
11	88·0	12·0	87·4	12·6	1·389	48·95	6·8
12	95·5	4·5	95·3	4·7	1·301	39·30	10·2
13	100·0	0·0	100·0	0·0	1·220	29·84	13·2

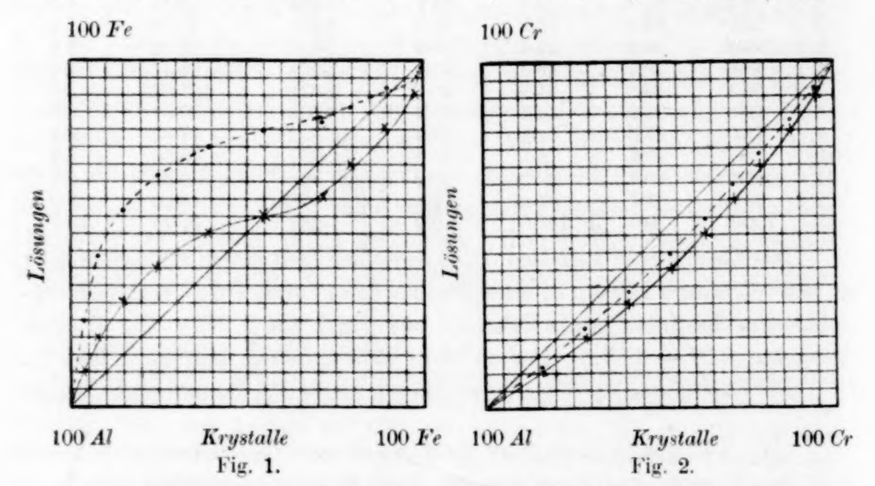


Fig. 1. Fig. 2.

Die Chrombestimmung wurde mittels Eisenoxydulammoniumsulfat und Chamäleonlösung ausgeführt, wobei die Verdünnung so gewählt wurde, dass die schwache Färbung durch das Chromsalz die Titration nicht beeinflusste. Der mittlere Analysenfehler betrug $\pm$ 0·1%. (Siehe Tabelle 2 und Fig. 2).

Die Bestimmung der Maximaltensionen beanspruchte 3½ Monate (siehe Fig. 4).

III. Zinksulfat und Magnesiumsulfat.

Die Kombination dieser rhombischen Vitriole ist von **Rammelsberg**[1]) auf ihre Mischbarkeit untersucht worden, nachdem **Schäuffele**[2]) schon einige Mischlinge dargestellt und analysiert hatte. Nach **Rammelsberg** und **Dufet**[3]) mischen sich diese beiden Salze in jedem beliebigen Verhältnis. Äusserlich waren die hier erhaltenen Mischkrystalle von den entspr. reinen Salzen, die unter denselben Bedingungen krystallisiert waren, nicht zu unterscheiden.

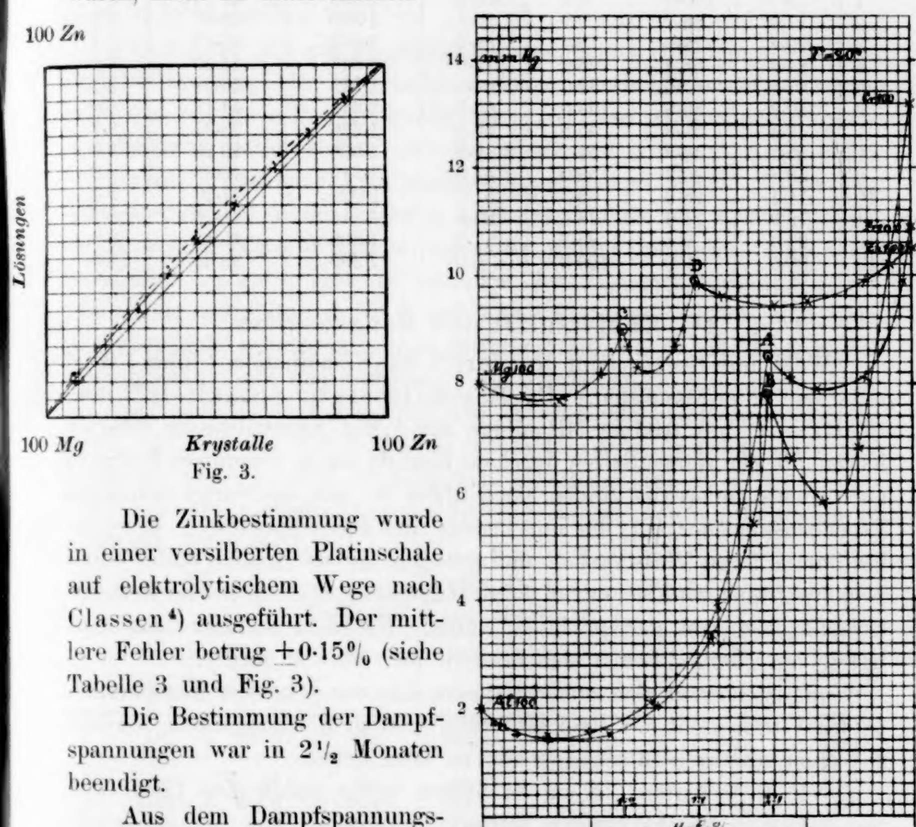


Fig. 3.

Fig. 4.

Die Zinkbestimmung wurde in einer versilberten Platinschale auf elektrolytischem Wege nach **Classen**[4]) ausgeführt. Der mittlere Fehler betrug $\pm 0{\cdot}15\,^0/_0$ (siehe Tabelle 3 und Fig. 3).

Die Bestimmung der Dampfspannungen war in $2\,^1/_2$ Monaten beendigt.

Aus dem Dampfspannungsdiagramm, Fig. 4, sehen wir zunächst, dass die Maximaltension der Mischkrystalle, soweit sie als „verdünnte feste Lösungen" betrachtet werden können, stets kleiner ist, als die Dampfspannung der reinen Salze. Über

[1]) Loc. cit. S. 331. [2]) Journ. f. prakt. Chem. **55**, 371 (1852).

[3]) Bull. Soc. Min. **12**, 22—31 (1889).

[4]) Quantitative Analyse durch Elektrolyse (4. Aufl.) 1897, S. 156.

die Bedeutung der mit ⊙ bezeichneten Punkte ***A***, ***B***, *C*, und ***D*** wird weiter unten (S. 212) die Rede sein.

Tabelle 3.

$ZnSO_4 . 7 H_2O$ und $MgSO_4 . 7 H_2O$.

Nr.	Gewichtsprozente		Molekularprozente		Spez. Gewicht der Schwefelsäure	Konzentration d. Schwefelsäure in Gew.-Proz.	Dampftension in mm *Hg*
	Zn-Sulfat	*Mg*-Sulfat	*Zn*-Sulfat	*Mg*-Sulfat			
1	0·0	100·0	0·0	100·0	1·353	45·14	8·0
2	11·3	88·7	9·9	90·1	1·358	45·67	7·8
3	20·4	79·6	18·4	81·6	1·362	46·09	7·7
4	31·2	68·8	28·0	72·0	1·348	44·60	8·2
5	37·5	62·5	34·0	66·0	1·335	43·20	8·7
6	40·2	59·8	36·5	63·5	1·344	44·17	8·3
7	49·4	50·6	45·5	54·5	1·336	43·31	8·7
8	55·1	44·9	51·2	48·8	1·309	40·23	9·8
9	59·8	40·2	56·0	44·0	1·315	40·93	9·6
10	71·1	28·9	68·3	31·7	1·320	41·50	9·4
11	79·0	21·0	76·4	23·6	1·316	41·04	9·5
12	90·3	9·7	88·8	11·2	1·308	40·12	9·9
13	100·0	0·0	100·0	0·0	1·295	38·61	10·5

IV. Kupfersulfat und Mangansulfat.

Wohl mit Recht nennt Retgers[1]) die Kombination ***CuMn***-Vitriol eine der interessantesten. Da Rammelsberg[2]), Schäuffele[3]) und Weltzien[4]) nur trikline Mischlinge mit 5 Mol. Krystallwasser erhalten hatten, die den reinen Salzen durchaus ähnlich waren, vermutete Retgers auch nichts anderes zu finden, doch traten bei ihm unerwartet monokline Pseudorhomboëder auf, die nur Prisma und Basis aufwiesen. Retgers bestimmte ihren Wassergehalt und erkannte sie als Heptahydrate, deren Isomorphismus mit Eisenvitriol durch Darstellung mikroskopischer Schichtkrystalle von ihm nachgewiesen wurde. Nachdem Retgers das Auftreten von Heptahydraten sichergestellt hat, fährt er fort[5]):

„Es ist hiermit also wohl bewiesen, dass wir es bei der Kombination ***CuMn***-Vitriol nicht mit einer ununterbrochenen Mischungsreihe, sondern mit einer mittleren Mischungsreihe zu thun haben.

Wie zu erwarten, ist sie an beiden Seiten durch eine Lücke von den extremen Mischkrystallen getrennt."

Und weiter unten S. 585 schliesst er die Betrachtung dieser Kombination mit den Worten:

„Einigermassen auffallend ist es, dass die früheren Beobachter der ***CuMn***-Vitriolmischungen die immer auftretenden und sehr auffallend

[1]) Diese Zeitschr. **16**, 581 (1895). [2]) Loc. cit. **344**. [3]) Loc. cit. 373.
[4]) Ann. Chem. Pharm. **91**, 297 (1854). [5]) Loc. cit. 583.

abweichenden mittleren Mischkrystalle nicht beobachtet zu haben scheinen."

An der Existenzfähigkeit monokliner Mischkrystalle der Kombination *CuMn*-Vitriol ist hiernach nicht mehr zu zweifeln, doch ist dadurch immerhin noch nicht bewiesen, dass die erwähnte Kombination nicht im stande wäre, eine ununterbrochene Mischungsreihe zu liefern, ebensowenig, dass die monoklinen Mischkrystalle immer auftreten. Vielmehr ist ihr Auftreten an die Krystallisationstemperatur gebunden, die Retgers nicht angegeben hat.

Die bei ca. 21° zur Krystallisation gebrachten Mischungen der gesättigten Lösungen der Einzelsalze schieden sämtlich federartige Aggregate von triklinen Pentahydraten aus; von den monoklinen Pseudorhomboëdern, deren Grösse und Schönheit von Retgers ausdrücklich betont wird, war auch kein einziges Exemplar zu sehen. Unter dem Mikroskop schieden die mittleren Lösungen bei ca. 18° sowohl trikline als auch monokline Krystalle aus. Es schien immerhin nicht ausgeschlossen zu sein, dass es zwischen den Lösungen 3 *Cu* : 7 *Mn* und 4 *Cu* : 6 *Mn* (vergl. Tab. 4 Nr. 5 und 9 und Fig. 5 auf S. 206) eine Konzentration gab, welche im stande gewesen wäre, bei ca. 21° auch monokline Heptahydrate auszuscheiden. Es wurde daher eine ganze Reihe von Lösungen, deren Konzentrationen zwischen den genannten Grenzen lagen, bei 21° zur Krystallisation gebracht. Doch wurden auch hier wiederum ausschliesslich Pentahydrate erhalten. Auf diese Weise entstand eine Mischungsreihe (siehe Tab. 4), die an Kontinuität nichts zu wünschen übrig lässt.

Tabelle 4.

$CuSO_4.5H_2O$ und $MnSO_4.5H_2O$.

Nr.	Gewichtsprozente		Molekularprozente		Spez. Gewicht der Schwefelsäure	Konzentration d. Schwefelsäure in Gew.-Proz.	Dampftension in mm *Hg*
	Cu-Sulfat	*Mn*-Sulfat	*Cu*-Sulfat	*Mn*-Sulfat			
1	0·0	100·0	0·0	100·0	1·216	29·34	13·4
2	2·3	97·7	2·2	97·8	1·236	31·82	12·7
3	6·2	93·8	6·1	93·9	1·256	34·11	12·0
4	16·1	83·9	15·6	84·4	1·262	34·80	11·8
5	25·3	74·7	24·7	75·3	—	—	—
6	30·7	69·3	30·0	70·0	—	—	—
7	43·3	57·7	42·4	57·6	—	—	—
8	48·3	51·7	47·4	52·6	—	—	—
9	52·4	47·6	51·6	48·4	—	—	—
10	65·5	34·5	64·7	35·3	—	—	—
11	77·4	22·6	76·7	23·3	1·447	54·74	4·8
12	85·6	14·4	85·1	14·9	1·476	57·46	3·8
13	92·3	7·7	92·0	8·0	1·480	57·83	3·7
14	96·5	3·5	96·4	3·6	1·470	56·90	4·0
15	100·0	0·0	100·0	0·0	1·420	52·15	5·8

Um ganz sicher zu sein, dass event. vorhandene monokline Heptahydrate nicht übersehen worden waren, wurden an sämtlichen Anschüssen Wasserbestimmungen durch Erhitzen im Platintiegel bis zum konstanten Gewicht ausgeführt. Dieselben bestätigten die auf Grund des äusseren Habitus der Krystalle gemachte Annahme, dass wir es durchweg mit Pentahydraten zu thun haben.

Nachdem dieses sicher gestellt war, erschien im Juli d. J. 1900 eine Abhandlung von Stortenbeker[1]), welcher bei 18° noch monokline Pseudorhomboëder erhalten hatte, doch war bei dieser Temperatur das Stabilitätsgebiet derselben zu Gunsten der Pentahydrate gegenüber dem Retgersschen „Mischungsschema“[2]) bedeutend kleiner geworden.

Da die Mischbarkeit isodimorpher Salze eine Funktion der Krystallisationstemperatur ist, so folgt aus dem Mitgeteilten zur Genüge, dass „Mischungsschemata“ ohne Temperaturangaben wertlos sind.

Die hier realisierten Verhältnisse entsprechen augenscheinlich dem Diagramm Fig. 7 von Stortenbeker (l. c. S. 116) und bestätigen dessen Vermutung, dass bei ca. 23° die Pentahydrate stabiler sind, als die Heptahydrate.

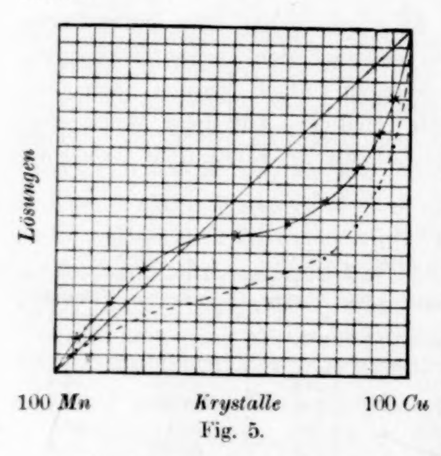


Fig. 5.

Zur Kupferbestimmung an 0·5 g der manganhaltigen Mischkrystalle wurden zur Lösung derselben 1 g Harnstoff, 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 10 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·120 hinzugefügt und nach dem Verdünnen auf 150 ccm mit einer Stromdichte von ca. 1 Amp. und 2·5 Volt 3—4 Stunden elektrolysiert. Unter diesen Bedingungen erhält man, wie Kontrollversuche lehrten, alles Kupfer manganfrei als tadellose Metallschicht.

Die Bestimmung der maximalen Dissociationsspannung gelang nur bei den den reinen Endgliedern am nächsten stehenden Mischkrystallen. Bei den Mittelgliedern konnten selbst nach $5\frac{1}{2}$ Monaten keine sicheren Resultate betreffs der wahren Grösse ihrer Maximaltensionen erhalten werden, da sie nur in Berührung mit Wasserdampf von unter 1 mm Druck zu Zeiten eine unbedeutende Gewichtsabnahme erkennen liessen,

[1]) Diese Zeitschr. **34**, 108 (1900). [2]) Loc. cit. 583.

die dann wochenlang auch wieder ganz ausblieb (siehe Tab. 4 Nr. 5 bis 10 auf S. 205 und Fig. 9 auf S. 211).

V. Zinksulfat und Kupfersulfat.

VI. Magnesiumsulfat und Kupfersulfat.

Auch diese beiden Kombinationen sind von Rammelsberg[1]) untersucht worden. Er fand in beiden Fällen übereinstimmend, dass die Mischkrystalle als trikline Pentahydrate und monokline Heptahydrate krystallisieren, obgleich der Zink-, resp. Magnesiumvitriol mit 7 Mol. Wasser unter gewöhnlichen Bedingungen rhombisch sind. Retgers[2]) hat diese Resultate von Rammelsberg vervollständigt, indem er neben den triklinen und monoklinen Mischlingen, die schon Rammelsberg beschrieben hatte, rhombische Mischkrystalle mit 7 Mol. Wasser darstellte. Ferner konstatiert Retgers[3]), dass die von ihm gefundenen Grenzen der Mischbarkeit von denen, die sich aus Rammelsbergs Analysen ergeben, beträchtlich abweichen. Sowohl Rammelsberg als auch Retgers haben keine Temperaturangaben gemacht.

Neuerdings hat Stortenbeker[4]) die Löslichkeit der Mischkrystalle von Kupfer- und Zinkvitriol bei 18° sehr genau bestimmt. Die hier mitgeteilten Zahlen (siehe Tab. 5) schliessen sich, da die Krystallisationstemperatur ebenfalls ca. 18° betrug, den Resultaten von Stortenbeker recht gut an.

Tabelle 5.

$CuSO_4.5H_2O$ und $ZnSO_4.7H_2O$.

	Nr.	Gewichtsprozente		Molekularprozente		Spez. Gew. d. Schwefelsäure	Konzentration d. Schwefelsäure in Gew.-Proz.	Dampftension in mm Hg
		Cu-Sulfat	*Zn*-Sulfat	*Cu*-Sulfat	*Zn*-Sulfat			
Rhomb. $7H_2O$	1	0·0	100·0	0·0	100·0	1·295	38·61	10·5
	2	2·2	97·8	2·2	97·8	1·310	40·35	9·8
Monokl. $7H_2O$	3	14·6	85·4	14·7	85·3	—	—	—
	4	25·3	74·7	25·4	74·6	1·320	41·50	9·3
	5	35·1	64·9	35·3	64·7	1·319	41·39	9·4
Triklin. $5H_2O$	6	88·4	11·6	88·4	11·6	1·477	57·59	3·8
	7	97·2	2·8	97·2	2·8	1·447	54·74	4·8
	8	100·0	0·0	100·0	0·0	1·420	52·15	5·8

Die Lösung 55 *Cu* : 45 *Zn* gab zwar monokline Mischlinge neben triklinen, doch waren die Krystalle so klein, dass eine mechanische Trennung derselben in einer Menge, welche zur Analyse und Dampf-

[1]) Loc. cit. 345 und 347. [2]) Diese Zeitschr. **15**, 573 u. 574 (1894).
[3]) Loc. cit 574. [4]) Diese Zeitschr. **22**, 60 (1897).

spannungsbestimmung hinreichend gewesen wäre, unmöglich war. Wiederholte Krystallisationsversuche hatten denselben Misserfolg. Verlängert man jedoch im Löslichkeitsdiagramm Fig. 6 die beiden entsprechenden Kurvenäste bis zum Schnittpunkt mit der genannten Abscisse, so ergeben sich annähernd die von Stortenbeker als Grenzwerte bei 18° gegebenen Zahlen, nämlich:

$$\text{monokl. } 7\,H_2O : 40\,\%\,Cu \text{ statt } 40{\cdot}4\,\%,$$

$$\text{trikl. } 5\,H_2O : 80\,\%\,Cu \text{ statt } \begin{cases} 77{\cdot}9\,\% \\ 82{\cdot}8\,\% \end{cases}.$$

Das Salzpaar Magnesium- und Kupfervitriol verhielt sich dem vorigen sehr ähnlich, doch waren die Krystalle kleiner und schlechter ausgebildet.

Tabelle 6.

$CuSO_4.5\,H_2O$ und $MgSO_4.7\,H_2O$.

	Nr.	Gewichtsprozente		Molekularprozente		Spez. Gew. d. Schwefelsäure	Konzentration d. Schwefelsäure in Gew.-Proz.	Dampftension in mm Hg
		Cu-Sulfat	Mg-Sulfat	Cu-Sulfat	Mg-Sulfat			
Rhomb. $7\,H_2O$	1	0·0	100·0	0·0	100·0	1·353	45·14	8·0
	2	2·4	97·6	2·1	97·9	1·357	45·56	7·9
Monokl. $7\,H_2O$	3	35·3	64·7	32·0	68·0	1·149	20·78	15·1
	4	43·6	56·4	40·1	59·9	1·154	21·43	15·0
Triklin $5\,H_2O$	5	86·9	13·1	84·8	15·2	1·451	55·12	4·7
	6	93·5	6·5	92·4	7·6	1·446	54·65	4·8
	7	97·5	2·5	95·4	4·6	1·436	53·69	5·2
	8	100·0	0·0	100·0	0·0	1·420	52·15	5·8

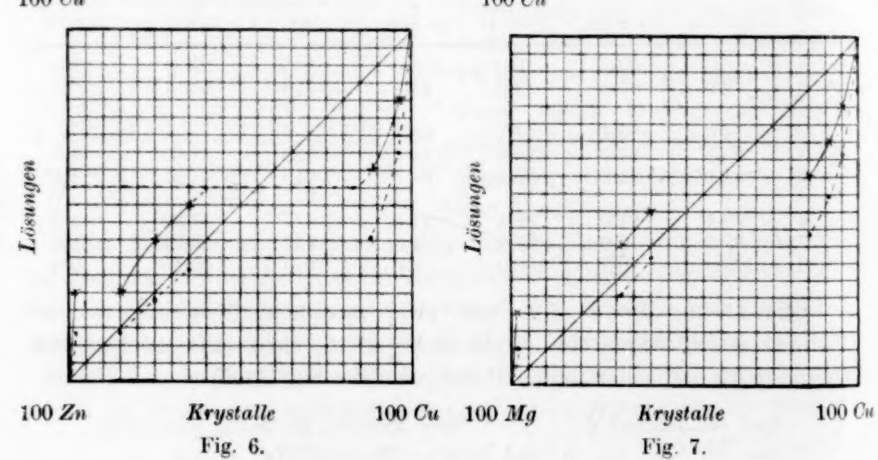


Fig. 6. Fig. 7.

Die monoklinen Mischlinge, welche resp. mit den rhombischen und triklinen aus einer Lösung entstanden waren, konnten nicht gut rein erhalten werden. Bald nach dem Absaugen der Mutterlauge, während unter der Lupe Trennungsversuche gemacht wurden, verwitterten die monoklinen Krystalle zusehends. Die schon ausgesuchten Exemplare waren aus demselben Grunde zur Analyse untauglich geworden.

Das Kupfer wurde unter den S. 206 angegebenen Bedingungen elektrolytisch bestimmt. Die Trennung desselben von Zink gelang nach dieser Methode quantitativ, ohne dass Zink dabei ausgeschieden wurde, selbst wenn die Elektrodenspannung die von M. Heidenreich[1]) angegebene Grösse von 1·4 Volt überstieg.

Die Einstellung des Gleichgewichts erforderte 2 bis 3 Monate siehe Fig. 9 auf S. 209).

VII. Zinksulfat und Mangansulfat.

Rammelsberg[2]) hat keine triklinen Pentahydrate bei den Kombinationen Zink-, resp. Magnesium- und Manganvitriol gefunden; er erwähnt nur rhombische und monokline Mischkrystalle. Stortenbeker[3]) spricht die Vermutung aus, dass sich das Salzpaar Zink- und Manganvitriol ebenso verhält, wie die Kombination von Zink- und Kupfervitriol. Diese Vermutung konnte hier bestätigt werden, nur waren die monoklinen Mischkrystalle flächenreicher, als die der Kombination von Zink- und Kupfersulfat.

Die ausnehmend durchsichtigen Mischkrystalle zeichneten sich durchweg durch sehr gut ausgebildete Flächen aus, weil sie, auch wenn zwei verschiedene Arten in derselben Mutterlauge wuchsen, einander in ihrer Ausbildung nicht störten. Bei den vorigen Kombinationen (V und VI) trat häufig ein In- und Aneinanderwachsen verschiedenartiger Krystalle sehr störend auf[4]).

[1]) Siehe Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse (4. Aufl.) 221.

Bei den Vorversuchen wurde stets ein spiegelblanker Kupferüberzug erhalten, der keine Spur von Zink enthielt. Um sich davon zu überzeugen, dass auch nach vollständiger Ausfällung des Kupfers kein Zink ausgeschieden wird, wurde eine mit reiner Kupferlösung verkupferte und tarierte Schale mit reiner Zinklösung und den angegebenen Zusätzen beschickt und ein Strom von 1 Amp. norm. Dichte und 2·5—3 Volt drei Stunden lang hindurchgeschickt. Wenn Zink niedergefallen wäre, hätte man selbst Spuren davon auf dem blanken Kupferüberzug bemerken müssen. Die Schale blieb unverändert.

[2]) Loc. cit. 342—343. [3]) Diese Zeitschr. 17, 650 (1895).

[4]) Ferner wurden Mischlinge von Magnesium- und Manganvitriol dargestellt. Abweichend von Rammelsberg wurde auch hier eine ganze Reihe von triklinen

Tabelle 7.

$MnSO_4.5H_2O$ und $ZnO_4.7H_2O$.

	Nr.	Gewichtsprozente		Molekularprozente		Spez. Gew. d. Schwefelsäure	Konzentration d. Schwefelsäure in Gew.-Proz.	Dampftension in mm Hg
		Mn-Sulfat	*Zn*-Sulfat	*Mn*-Sulfat	*Zn*-Sulfat			
Rhomb. $7H_2O$	1	0·0	100·0	0·0	100·0	1·295	38·61	10·5
	2	1·9	98·1	1·9	98·1	1·296	38·73	10·4
	3	4·9	95·0	5·2	94·8	1·300	39·19	10·3
	4	10·2	89·8	10·6	89·4	1·302	39·41	10·2
	5	15·8	84·2	16·3	83·7	1·302	39·41	10·2
	6	23·3	76·7	24·0	76·0	1·299	39·07	10·3
Monokl. $7H_2O$	7	35·6	64·4	36·4	63·6	1·275	36·29	11·3
	8	45·6	54·4	46·5	53·5	1·268	35·48	11·6
	9	57·4	42·6	58·3	41·7	1·260	34·57	11·9
	10	66·4	33·6	67·2	32·8	1·245	32·86	12·4
	11	69·4	30·6	70·2	29·8	1·237	31·93	12·7
Triklin. $5H_2O$	12	87·8	12·2	90·4	9·6	1·240	32·28	12·6
	13	94·5	5·5	95·8	4·2	1·224	30·35	13·1
	14	100·0	0·0	100·0	0·0	1·216	29·34	13·4

Zur Trennung von Zink und Mangan wurden die verschiedenen Verfahren[1]) durchprobiert. Am wenigsten schwammig war der Niederschlag, der nach Parodi und Mascazzi erhalten wurde. Das von diesen Autoren vorgeschlagene Ammoniumacetat wurde durch das entsprechende Natriumsalz ersetzt. Das aus zitronensaurer Lösung auf Kupfer niedergeschlagene Zink war in dünneren Schichten von Platin kaum zu unterscheiden und blieb, auch nach vorhergegangenem Erwärmen bis 50°, monatelang unoxydiert. Manganausscheidung fand nicht statt. Sollte sich bei einem Manganüberschuss zum Schluss aus der schwach gelbbraunen Lösung etwas davon ausscheiden, so löst man es in etwas zehnprozentiger Zitronensäure.

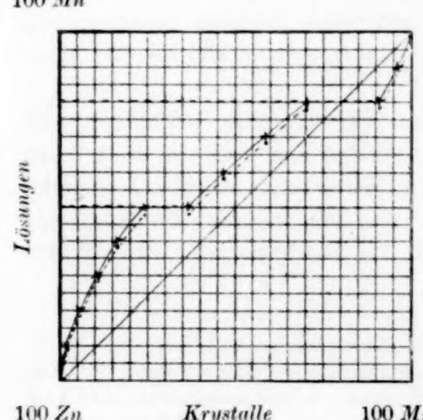


Fig. 8.

Mischkrystallen, wahrscheinlich Pentahydraten, dargestellt. Die einzelnen Krystalle waren viel kleiner und bedeutend schlechter ausgebildet, als die Zink-Manganmischungen.

[1]) Siehe Classen, loc. cit. 156 und Smith, Elektrochemische Analyse S. 56. Berlin 1895.

Die Einstellung des Gleichgewichts ging relativ rasch, nämlich in 2 Monaten vor sich.

Die Resultate der Dampfspannungsbestimmung der Salzpaare IV—VII sind in das Diagramm Fig. 9 eingetragen. Auch in diesen Fällen ist die Maximaltension der Mischkrystalle stets kleiner, als die der reinen Salze.

6. Resultate.

Die Hauptresultate dieser Arbeit sind folgende:

1. Es ist gezeigt worden, dass die hier untersuchten Mischkrystalle wirkliche Maximaltensionen besitzen, welche vom Wassergehalt innerhalb gewisser Grenzen desselben unabhängig sind. Nähere Angaben hierüber finden sich auf S. 198.

2. Kleine Mengen einer isomorphen Beimischung erniedrigen in allen Fällen die Dampfspannung des in überwiegender Menge vorhandenen Krystallhydrats (des Lösungsmittels), auch wenn die Dampfspannung der isomorphen Beimischung in reinem Zustande grösser ist, als die des Lösungsmittels, was der von J. H. van't Hoff ausgesprochenen Vermutung, die eingangs erwähnt wurde, entspricht.

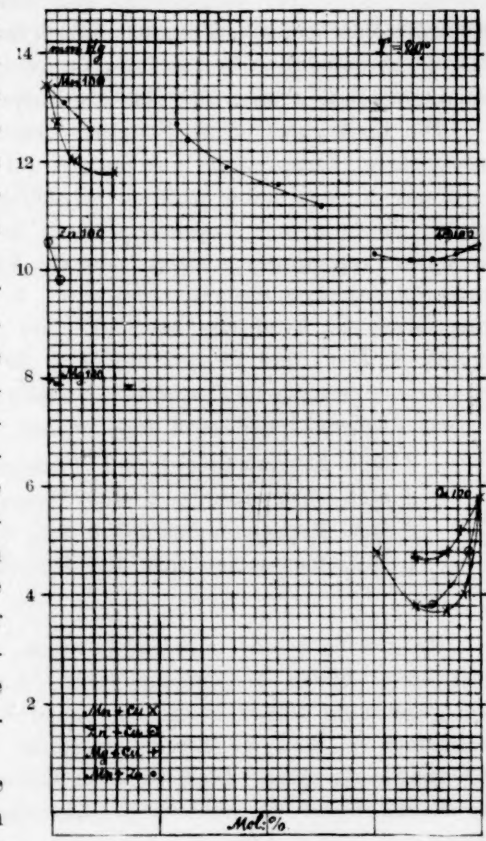


Fig. 9.

Dieses ist die einzige allgemeine Regel, die man über die Abhängigkeit der maximalen Dampfspannung von der Zusammensetzung der Mischkrystalle aufstellen kann. In den untersuchten Fällen verlaufen die Dampfspannungskurven nach der Konzentration um so flacher, je weniger die Dampfspannungen der reinen Komponenten voneinander verschieden sind.

3. Es ergiebt sich die Möglichkeit, aus dem zweiten Hauptresultat das Vorkommen von Doppelsalzen bei den untersuchten Alaunen und den Sulfaten von Zink und Magnesium mit 7 Mol. Wasser zu folgern.

Bei diesen lückenlosen isomorphen Mischungsreihen findet man auf den Dampfspannungskurven Fig. 4 S. 203 Spitzen, welche als Schnittpunkte je zweier verschiedener Kuven aufzufassen sind. Nach dem zweiten Hauptresultat wird die Dampfspannung eines Krystalles durch Zusatz einer kleinen Menge eines isomorphen Salzes immer erniedrigt. Auch der umgekehrte Satz hat daher seine Berechtigung: wenn die Maximaltension irgend eines krystallisierten Hydrats in jedem Fall durch isomorphe Beimischung erniedrigt wird, so ist dieses Hydrat als ungemischte Phase, hier also als Doppelsalz zu betrachten.

Die Richtigkeit dieses Schlusses kann man noch einer Prüfung unterziehen. Entsprechen jene Spitzen auf den Dampfspannungskurven nach der Konzentration wirklich ungemischten Phasen, d. h. Doppelsalzen, so muss ihre Zusammensetzung dem Daltonschen Gesetz der multiplen Proportionen genügen, oder das Verhältnis der Abscissenlängen jener Spitzen muss ein rationales sein. In der That wird diese Forderung durch die Erfahrung bestätigt. Die Abscissenlängen der Schnittpunkte *A*, *B*, *C*, und *D* (auf Fig. 4 S. 203 mit ⊙ bezeichnet) stehen zu einander in einfachen rationalen Verhältnissen, nämlich 1 : 2 und 1 : 1, so dass folgende Doppelsalze angenommen werden müssen:

2 Mol. Eisenalaun + 1 Mol. Thonerdealaun (Punkt *A*).
2 Mol. Chromalaun + 1 Mol. Thonerdealaun (Punkt *B*).
2 Mol. Magnesiumvitriol + 1 Mol. Zinkvitriol (Punkt *C*).
1 Mol. Magnesiumvitriol + 1 Mol. Zinkvitriol (Punkt *D*).

Retgers[1]) ist der Ansicht gewesen, dass isomorphe Salze keine Doppelsalze bilden können; er meint, dass Mischung und Bindung sich gegenseitig ausschliessen. In vielen Fällen von Doppelsalzbildung konstatiert er, dass die Einzelsalze nicht im stande sind, isomorphe Mischungen zu geben. Doch ist diese Thatsache kein zwingender Grund für die Richtigkeit der anderen Behauptung, dass isomorphe Salze keine Doppelsalze bilden können. Ausserdem verfügte auch Retgers nicht über Mittel zur Entscheidung dieser Frage. Als ein solches haben wir eben die Maximaltension der Mischkrystalle kennen gelernt.

Man könnte vielleicht einwenden, dass die Zusammensetzung der Lösungen, aus welchen sich diese Doppelsalze bilden, von derjenigen

[1]) Diese Zeitschr. **15**, 529 (1894) und **16**, 577 ff. (1895).

der Doppelsalze verschieden ist, wie aus den Löslichkeitsdiagrammen zu ersehen ist. Doch ist dieser Einwurf hinfällig, da Roozeboom[1]), sowie van't Hoff[2]), letzterer in Gemeinschaft mit van Deventer, Reicher, Meyerhoffer u. a., an einer Reihe von Beispielen gezeigt haben, dass das Verhältnis der Salzkomponenten in der Lösung sich von dem der Komponenten im Doppelsalz selbst unterscheiden kann.

Andererseits sind unsere Doppelsalze zugleich isomorphe Mischungen, die wiederum als isomorph mit ihren Komponenten angenommen werden müssen; infolgedessen hat ihre Lösung eine bestimmte Zusammensetzung, welche in den untersuchten Fällen von derjenigen der Bodenkörper abweicht.

Es sei mir gesattet, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. G. Tammann für das meiner Arbeit erwiesene Interesse zu danken.

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 513 (1888).

[2]) Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen. Leipzig 1897.

Dorpat, Februar (März) 1901.

Über die Beziehung zwischen dem Viskositätsparameter und einigen anderen physikalischen Konstanten.

Von

A. Batschinski.

Von der Theorie der korrespondierenden Zustände ausgehend, hat H. Kamerlingh Onnes im Jahre 1881 (s. Verhandelingen der Kon. Akademie van Wetenschappen, Deel XXI, Amsterdam) gezeigt, dass für das Verhältnis der Viskositätskoëffizienten zweier Flüssigkeiten η_1 und η_2 in den korrespondierenden Zuständen folgende Beziehung sich ergiebt:

$$\eta_1 : \eta_2 = \frac{M_1^{1/2}\theta_1^{1/2}}{m_1^{2/3}} : \frac{M_2^{1/2}\theta_1^{1/2}}{m_2^{2/3}}.$$

Hier sind M_1 und M_2 die Molekulargewichte, θ_1 und θ_2 kritische Temperaturen, m_1 und m_2 die Volumina der Moleküle. Aus der Zusammenstellung der Onnesschen Formel mit dem von mir gefundenen Gesetze bezüglich des Temperatureinflusses auf die Viskosität der sich nicht associierenden Flüssigkeiten (s. Sitzungsberichte der Kais. Gesellschaft der Naturforscher zu Moskau [russ.], 1900, Nr. 7) ergiebt sich die in Rede stehende Beziehung.

Ich mache die im strengen Sinne unrichtige, aber nicht weit von der Wahrheit entfernte Voraussetzung, dass man die Zustände zweier Flüssigkeiten für korrespondierende annehmen kann, falls ihre reduzierten Temperaturen T_1/θ_1 und T_2/θ_2 gleich sind, und die Drucke, unter denen sie sich befinden, nur wenig von dem atmosphärischen sich unterscheiden (das fand bei den Untersuchungen der Viskosität statt). Da die Viskosität der sich nicht associierenden Flüssigkeiten umgekehrt proportional der dritten Potenz der absoluten Temperatur sich ändert, so können wir in die Onnessche Formel anstatt des $\eta_1 : \eta_2$:

$$\frac{E_1}{T_1^3} : \frac{E_2}{T_2^3} = \frac{E_1}{\theta_1^3} : \frac{E_2}{\theta_2^3}$$

setzen, wo $E_1 = \eta_1 T_1^3$ und $E_2 = \eta_2 T_2^3$ die Viskositätsparameter sind. Somit haben wir:

$$\frac{E_1}{\theta_1^3} : \frac{E_2}{\theta_2^3} = \frac{M_1^{1/2}\theta_1^{1/2}}{m_1^{2/3}} : \frac{M_2^{1/2}\theta_2^{1/2}}{m_2^{2/3}}.$$

Indem wir die mittleren Glieder der Proportion vertauschen, finden wir, dass der Ausdruck:

$$\frac{E}{\theta^3} : \frac{M^{1/2}\theta^{1/2}}{m^{2/3}}$$

oder:

$$\frac{M^{1/2}\theta^{7/2}}{E m^{2/3}}$$

für jede Flüssigkeit denselben Wert haben muss. Wir wollen diese Konstante in etwas umgeänderter Form darstellen, indem wir anstatt des m die molekulare Refraktion $MR = M/\varrho \, . \, (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ einsetzen (vgl. Guye, Ann. de Chimie [6], tome XXI, p. 209, 1890).

Wir erhalten also schliesslich:

$$\frac{M^{1/2}\theta^{7/2}}{E(MR)^{2/3}} = B = \text{Konst.}$$

Weiter unten gebe ich für verschiedene Flüssigkeiten die Werte von E und von B. Erstere sind von mir berechnet (in CGS-Einheiten) auf Grund der experimentellen Resultate von Thorpe und Rodger (Phil. Trans. 1894, **185** *A*), zum Teil auch von Přibram und Handl (Wien. Ber. II, 1878, 1879, 1881); kritische Temperaturen sind hauptsächlich den Landoltschen Tabellen entlehnt, die Refraktionen ausserdem auch dem Chemiker-Kalender von Biedermann für 1901 und den Agenda du Chimiste pour l'an 1895.

Name und Formel des Stoffes	E	$\theta - 273$	B
Isopentan, C_5H_{12}	55 930 (*Th. R.*)	194·8° (*Pawlewski*)	38 950*
Hexan, C_6H_{14}	80 930 „	250·3 „	39 170
Isoamylen, C_5H_{10}	53 000 „	191·6 (*Nadejdine*)	39 190*
Diallyl, C_6H_{10}	69 320 „	234·4 (*Pawlewski*)	40 830*
Allylchlorid, C_3H_5Cl	90 300 (*P. H.*)	240·7 „	39 950
Methylenchlorid, CH_2Cl_2	109 600 (*Th. R.*	245·1 (*Nadejdine*)	40 850*
Äthylidenchlorid, $C_2H_4Cl_2$	122 910 „	260 (*Sajotschewski*)	37 380
Äthylbromid, C_2H_5Br	98 520 „	226 (*Pawlewski*)	41 310
Acetaldehyd, C_2H_4O	64 130 (*P. H.*)	181·5 (*v. d. Waals*)	40 630
Aceton, C_3H_6O	97 880 „	246·1 (*Avenarius*)	38 970
Diäthyläther, $C_4H_{10}O$	59 010 (*Th. R.*)	192·6 „	40 060
Äthylpropyläther, $C_5H_{12}O$	79 950 „	233·4 (*Pawlewski*)	38 360*
Äthylsulfid, $C_4H_{10}S$	108 980 (*P. H.*)	284·7 (*Ferretto*)	38 370
Äthylformiat, $C_3H_6O_2$	98 890 „	238·6 (*Nadejdine*)	38 460
Methylacetat, $C_3H_6O_2$	95 950 (*Th. R.*)	239·8 (*Pawlewski*)	39 800
			Mittel 39 500

* Das Sternchen bezeichnet, dass die MR aus der Atomrefraktionen berechnet war.

Bemerkt man, wie bedeutend die Änderungen des Wertes von B für denselben Stoff sind, je nachdem wir den einen oder den anderen

experimentell erhaltenen Wert vom θ brauchen, und welchen Einfluss auf die experimentell gefundenen Werte von E und θ die Unreinigkeit des untersuchten Stoffes bewirkt, so kann man die Übereinstimmung für eine befriedigende halten.

Die Formel:

$$\frac{M^{1/2}\theta^{7/2}}{E(MR)^{2/3}} = 39500 \qquad \text{(A)}$$

kann als Mittel für die annähernde Vorberechnung der kritischen Temperaturen angewendet werden. Als Beispiel gebe ich folgende Zusammenstellung der beobachteten und der nach der Formel (A) berechneten Werte:

Stoff	$(\theta - 273)_{\text{beobachtet}}$	$(\theta - 273)_{\text{berechnet}}$
Isopentan	193—194·8°	196·7°
Hexan	250·3	251·6
Isoamylen	191·6	192·6
Diallyl	234·4	229·6
Allylchlorid	240·7	239·1
Methylenchlorid	245·1	240·2
Äthylidenchlorid	250—260	268·5
Äthylbromid	226	219·7
Acetaldehyd	181·5	177·8
Aceton	232·8—246·1	248·1
Diäthyläther	188 —197	190·7
Äthylpropyläther	233·4	237·6
Äthylsulfid	284·7	289·3
Äthylformiat	230 —238·6	242·5
Methylacetat	229·8—239·8	238·7

Eine weitere Diskussion der in Rede stehenden Beziehung behalte ich einer späteren Mitteilung vor.

Moskau, Universität, Februar 1901.

Salzabscheidung durch Eindampfen verdünnter Lösungen.

Von

F. W. Skirrow und **H. T. Calvert.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

Wenn man sich über die Möglichkeit oder Unmöglichkeit[1]), Salz aus verdünnten Lösungen durch Siedenlassen abzuscheiden, Rechenschaft geben will, sucht man dies auf Grund des Phasengesetzes zu thun. Die drei Parameter, die in Betracht kommen, sind Temperatur, Konzentration und Dampfdruck der Lösung. Befindet sich die betreffende Lösung beim Siedepunkt, so beträgt ihr Dampfdruck eine Atmosphäre, also die eine Phase ist bestimmt; es giebt eine ganze Reihe von Lösungen, die diesen Dampfdruck besitzen, und bei passender Wahl[2]) der Koordinateneinheiten kann man die Konzentration dieser Lösungen als lineare Funktion der Temperatur darstellen. Ob eine solche Lösung in Bezug auf Salz gesättigt ist, wird vom Verlauf der Löslichkeitskurve abhängig sein. In ein solches Koordinatensystem, wo die isopiestischen Linien gerade sind, können wir leicht eine Löslichkeitskurve eintragen, und wir erhalten ein Bild, welches im allgemeinen wie Fig. 1 aussieht.

Als Ordinaten tragen wir die Anzahl Mole des Salzes, welche auf ein Liter des Lösungsmittels kommt, auf; als Abscissen werden die Temperaturen aufgetragen, und die gerade Linie AB, vom Siedepunkt des Lösungsmittels ausgehend, wird einen solchen Verlauf haben, dass für eine Konzentration von 0·1 die molekulare Siedepunktserhöhung in Betracht kommt. Die Linie AB giebt also die Relation zwischen Siedepunkt und Konzentration wieder und ist somit eine isopiestische.

Falls die Löslichkeitskurve die Linie AB schneidet (I Fig. 1), sagen wir in C, so ist C der Punkt, wo beim Siedenlassen einer Lö-

---

[1]) Vergl. Ostwald, Grundlinien der anorgan. Chemie 1900, S. 457.

[2]) Vergl. J. W. Gibbs, Trans. Connecticut Acad. **2**. Thermodynam. Studien (übersetzt von W. Ostwald), S. 10. Leipzig 1892.

sung, Salz sich auszuscheiden anfängt (Übersättigungserscheinungen ausgeschlossen). Nehmen wir irgend eine verdünnte Lösung und erwärmen sie bis zum Siedepunkt, so werden wir in der Figur zuerst eine Linie durchlaufen, welche parallel mit der Temperaturaxe geht, und dann die Linie *AB*, bis sie den Punkt *C* erreicht.

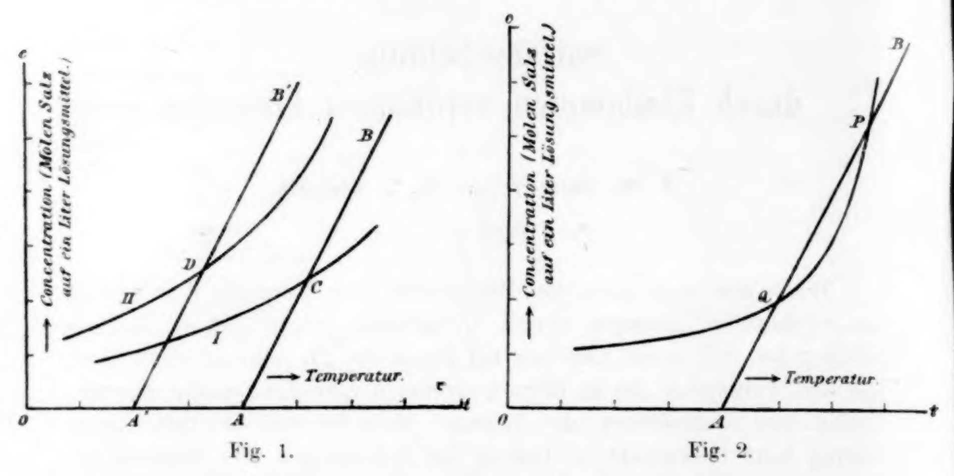


Fig. 1. Fig. 2.

Anders verhält sich die Sache, falls die Löslichkeitskurve die Linie *AB* nicht schneidet (II, Fig. 1). Nehmen wir in diesem Fall eine verdünnte Lösung und erwärmen sie bis zum Siedepunkt, so kann nie der Fall eintreten, dass Salz sich ausscheidet, weil, sobald der Siedepunkt erreicht wird, das Lösungsmittel verdampft, und Konzentration und Siedepunkt, der Linie *AB* entlang, steigen, ohne dass Sättigung eintreten kann. Man kann sogar *AB* verfolgen, bis zum Schmelzpunkt des Salzes.

Aus einer Lösung, wo die Löslichkeitskurve einen Verlauf wie II (Fig. 1) hat, kann man Salz absondern, indem man die Verdampfung des Lösungsmittels bei niedrigerem Druck ausführt. Zieht man durch einen Punkt *D* der Kurve II eine Linie *A'B'* parallel zu *AB*, so wird sie auch eine isopiestische Linie darstellen, und zwar eine dem Dampfdruck des Lösungsmittels bei der Temperatur *A'* entsprechend. Nimmt man das Eindampfen bei diesem Druck vor, so wird Salz sich abscheiden, wenn man in dem Punkt *D* anlangt. Solche Fälle sind bei Kali und Natron in ihren wässerigen Lösungen[1]) anzutreffen.

Andere interessante Fälle bieten sich, erstens, wenn die Linie *AB* eine Berührungslinie der Löslichkeitskurve ist, und zweitens, wenn sie

[1]) Vergl. Ostwald, loc. cit.

diese zweimal schneidet. Im letzten Fall kann man den zweiten Schnittpunkt, ohne den Druck einer Atmosphäre zu überschreiten, nur dann erreichen, indem Übersättigungserscheinungen hinzutreten. Dieser Punkt *P* (Fig. 2), obgleich er, gerade wie *Q*, einen Gleichgewichtszustand bei Gegenwart der festen Phase darstellt, unterscheidet sich von *Q* insofern, als beim Erwärmen eines solchen Systems Salz sich auflöst, während bei *Q* Salz sich abscheidet. Falls man Salzabscheidung hervorbringen will, muss man bei *Q* erwärmen und bei *P* abkühlen.

Ähnliche Betrachtungen lassen sich über den Gefrierpunkt von Lösungen anstellen, nur scheint bis jetzt kein Fall bekannt zu sein, in welchem die Löslichkeitskurve die Kurve der Gefrierpunktserniedrigung[1]) nicht schneidet.

---

[1]) Nernst, Theoret. Chemie (2. Aufl.) S. 126.

Leipzig, April 1901.

Über die Beziehung zwischen osmotischem Druck und osmotischer Arbeit.

Von

C. Dieterici.

Über die in der Überschrift genannte Beziehung hat sich im Laufe der letzten Jahre eine Diskussion zwischen Herrn A. A. Noyes und mir entwickelt, welche ich nach der letzten Mitteilung von Herrn A. A. Noyes[1]) abschliessen zu können glaube, indem ich das, was dieselbe ergab, nunmehr objektiv in wenig Zeilen zusammenstelle.

Wenn man aus der durch Dampfdruckverminderungen berechneten osmotischen Arbeit den osmotischen Druck berechnen will, so bedarf man dazu eines Volumenfaktors, also einer Angabe darüber, welches Volumen die Masseneinheit des Lösungsmittels in der Lösung einnimmt. In seiner ersten Ardeit schreibt Herr Noyes: „So z. B. haben Arrhenius und Dieterici den in Betracht kommenden Volumenfaktor dadurch zu ermitteln versucht, dass sie die beim Zusatz des Lösungsmittels zu einer endlichen Menge Lösung stattfindende Volumänderung bestimmten. Schon die Thatsache, dass die Konzentration von der zugesetzten Menge in hohem Grade abhängig ist, hätte eine Warnung vor diesem Fehler geben können.“ Auch in seiner zweiten Arbeit[2]) hielt Herr Noyes diesen Vorwurf eines Fehlers aufrecht. Erst in seiner neuesten Notiz giebt Herr Noyes zu[3]), dass der von mir gebrauchte Volumenfaktor „die Veränderung der Lösung darstellt, die eintritt, wenn ein Gramm des Lösungsmittels zu einer unendlich grossen Menge der Lösung hinzugefügt wird,“ dass also der benutzte Ausdruck von der Menge der Lösung unabhängig ist. Damit ist der zuerst von Herrn Noyes erhobene Vorwurf zurückgezogen.

Aber, sagt Herr Noyes, der Volumenfaktor ist wegen der Kompressibilität der Lösungen zu korrigieren. Das ist vollständig richtig, und wie dies geschehen kann, ist schon[4]) von mir angegeben. Es

---

[1]) Diese Zeitschr. **35**, 707—721 (1900).
[2]) Diese Zeitschr. **28**, 220—224 (1899). [3]) Loc. cit. 716.
[4]) Diese Zeitschr. **29**, 141 (1899).

ist aber auch zugleich darauf aufmerksam gemacht, dass die Berücksichtigung der Kompressibilität bei Berechnung des Druckes nur erst dann einen Sinn hat, wenn man auch die entsprechende Kompressionsarbeit im van't Hoffschen Kreisprozess berücksichtigt. Diese ist unter ausdrücklichem Hinweis auf die begangene Vernachlässigung in meinen früheren Arbeiten und denen aller älteren Autoren unberücksichtigt geblieben. Herr Noyes berücksichtigt sie im Abschnitt VII seiner letzten Notiz in durchaus korrekter Weise.

Das Ergebnis erscheint ihm aber nicht so einfach, wie dasjenige eines anderen Kreisprozesses, den er schon in seiner ersten Arbeit entwickelt hatte, den ich als prinzipiell nicht realisierbar in Zweifel gezogen habe. Es muss als ein Ergebnis der stattgefundenen Diskussion hervorgehoben werden, dass Herr Noyes nunmehr darauf geführt ist, zwischen dem osmotiscken Druck einer komprimierten Lösung und einem zweiten osmotischen Druck, demjenigen der Lösung, wenn sie unter dem Druck ihrer Dampfspannung steht, das Lösungsmittel aber dilatiert ist, zu unterscheiden. Der erstere ist der van't Hoffsche osmotische Druck[1]), den zweiten müssten wir als den Noyesschen bezeichnen. Herr Noyes bezeichnet ihn als den „wahren".

Es steht gewiss einem jeden Forscher das Recht zu, eine nicht unmittelbar beobachtete, sondern berechnete Grösse zu definieren durch den Zusatz, „dass sie berechnet werden soll zwischen komprimierter Lösung und Lösungsmittel unter Dampfdruck" oder umgekehrt „zwischen Lösung unter Dampfdruck und dilatiertem Lösungsmittel". Das ist lediglich Definitionssache, es ist darum nicht der eine Druck der „wahre", der andere der unwahre.

Die Berechnung des Noyesschen Druckes ist aber deshalb schwierig, weil man sich in dem von Herrn Noyes ersonnenen Kreisprozess das Lösungsmittel unter einen so grossen negativen Druck gebracht denken muss, wie es die van't Hoffschen osmotischen Drucke der Lösungen sind, und die dadurch hervorgebrachte Dilatation des Lösungsmittels in die Berechnung eingeht. Die mathematische Durchführung ist in der letzten Notiz des Herrn Noyes nunmehr formal richtig, nachdem ein Zeichenfehler, der das Verständnis seines Kreisprozesses in der ersten Darstellung ungemein erschwerte, beseitigt ist.

Herr Noyes erkennt an, dass es hypothetisch ist, die bei Flüssigkeiten beobachteten Gesetze der Kompression auch auf die Dilatation zu übertragen, glaubt aber, dass durch die Arbeit von Worthington

[1]) Er ist auch stets so verstanden; vergl. Wied. Ann. **45**, 218 (1892).

seine Annahme gesichert ist. Das ist nur in beschränktem Masse richtig. Denn wenn sich erweist, dass bei Flüssigkeiten bis zu negativen Drucken von — 17 Atmosphären die Dilatation konstant ist, so darf man daraus noch nicht auf jeden beliebigen negativen Druck extrapolieren; denn der Dilatation ist eine natürliche Grenze durch die Zerreissfestigkeit gezogen; man kann im günstigsten Falle gerade so wie bei festen Körpern bis zur Zerreissfestigkeit extrapolieren, aber nicht darüber hinaus. Darin ist es auch begründet, dass der Kreisprozess von Noyes in seiner ersten Fassung nur bis zu dieser Grenze als wenigstens prinzipiell realisierbar anerkannt werden kann, aber nicht darüber hinaus.

Herr Noyes beseitigt neuerdings den Mangel der Realisierbarkeit seines Kreisprozesses dadurch, dass er statt einer langen Säule des Lösungsmittels eine Reihe von Lösungssäulen mit halbdurchlässigen Wänden einschiebt, deren jede nur ebenso lang ist, dass sie noch durch die Kohäsion getragen wird. Diese sinnreiche Anordnung erfüllt ihren Zweck; aber es hört dann jede Berechenbarkeit auf. Denn man würde an jeder Membran eine Volumänderung von der dilatierten Lösung geringerer Konzentration zur nicht dilatierten der nächst höheren Konzentration haben, und es kann nicht nachgewiesen werden, dass die Summe dieser Volumänderungen gleich sein muss der Dilatation des reinen Lösungsmittels bei einem negativen Druck, welcher den Zerreisszug überschreitet. Denn eine solche existiert nicht.

Ich glaube daher, dass es sich mehr empfehlen wird, die Definition des osmotischen Druckes nach van't Hoff, also den der komprimierten Lösung gegen reines Lösungsmittel unter seinem Dampfdruck beizubehalten.

Hannover, Königl. Technische Hochschule, März 1901.

Referate.

19. Über die Konstitution des Wassers von H. Witt (Öfvers. Vet. Ak. Förhand. 1900, 63—83). Der Verf. hat die Theorie, nach welcher das Wasser ein Gemenge verschiedener „Molekülarten“ ist, deren Verhältnis sich bei Zustandsänderungen verschiebt, quantitativ aufgenommen und teilt in einer vorläufigen Mitteilung seiner Ergebnisse mit, die er etwa folgender Art zusammenfasst.

Aus den Associationsfaktoren mittels der Methode von Ramsay und Shields ergeben sich für die Annahme, dass neben den Molekeln $2(H_2O)$ solche aus 6, 8, 10 oder 12 H_2O bestehen die Prozentgehalte des Wassers an letzteren bei 0° zu 61, 50, 45, 42 und bei 20° zu 53, 44, 40, 37%. Für den wahrscheinlichsten Wert hält der Verf. $8H_2O$.

Bei der Auflösung fremder Stoffe wird das Gleichgewicht im Sinne der Verminderung der vielfachen Molekeln verschoben. Hieraus wird unter bestimmten Annahmen berechnet, dass bei der Auflösung von einem Mol eines Stoffes in einem Liter Wasser dieses eine Kontraktion von 5 ccm erfährt; vorhandene Abweichungen werden auf die Volumänderung des gelösten Stoffes zurückgeführt. Ferner gestattet diese Annahme, die Verschiebung des Dichtemaximums, die zu kleine spezifische Wärme der Lösungen, die Wärmeaufnahme beim Lösungsvorgange, die Abweichung der Erniedrigung des Dampfdruckes vom Raoultschen Gesetz und die zu starke Zunahme des osmotischen Druckes mit der Konzentration zu „erklären“. Der Verf. beabsichtigt, diese Fragen eingehender zu studieren.

W. O.

---

20. Fluorescenzerscheinungen von A. de Hemptinne (Ann. Soc. sc. de Bruxelles **24**, 1899). Die Lichterscheinungen, welche sich im Urannitrat, Saccharin und Salophen beim Reiben zeigen, werden viel lebhafter bei tiefen Temperaturen wie —80°. Wird andererseits Salophen erhitzt, so verliert es die „Triboluminescenz“ bei 145°, während der Schmelzpunkt bei 186° liegt. Die geschmolzen gewesene Masse erstart bei 145° und hat die Fähigkeit des Leuchtens auch bei gewöhnlicher Temperatur verloren, gewinnt sie aber nach dem Umkrystallisieren wieder. Dies und andere, vom Verf. erwähnte, aber nicht gedeutete Erscheinungen weisen auf die Bildung einer anderen Form des Salophens aus dem Schmelzfluss hin.

W. O.

---

21. Einfluss des Magnetismus auf übersättigte Lösungen von A. de Hemptinne (Ann. Soc. sc. de Bruxelles **24**, 1900). Versuche, übersättigte oder überkaltete Flüssigkeiten, die für sich nicht erstarrten, in einem magnetischen Felde zur Erstarrung zu bringen, schlugen alle fehl. Das Feld betrug rund 10000 Einheiten. Durch einen unmittelbaren Versuch wurde erwiesen, dass ein Krystallin seiner gesättigten Lösung in diesem Felde eine sehr deutliche Orientierung erkennen lies. „Aus diesen Versuchen muss geschlossen werden, dass die Krystallisation übersättigter Lösungen und überkalteter Schmelzen nicht auf einer Orientierung der Molekeln beruht. *W. O.*

---

22. Über die Dissociation des Chlorwasserstoffmethyläthers von R. Wegscheider (Sitzungsber. d. Wien. Akad. **108,** IIa, 119—134. 1899). Die bekannten Versuche Friedels über die Dissociation des Chlorwasserstoffmethylesters sind einer sorgfältigen Neuberechnung unter Berücksichtigung aller Versuchsdaten unterworfen worden. Aus den erhaltenen Mittelwerten ergiebt sich die Formel:

$$\log 10^5 K = -\frac{1078{\cdot}061}{T} + 4{\cdot}71704,$$

woraus sich u. a. die (als konstant angenommene) Wärmetönung zu —58 K. ergiebt; es wird also beim Zerfall des Esters diese Menge aufgenommen. Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung lässt viel zu wünschen übrig, was auf die Schwierigkeit der Versuche und die unentwickelte Technik derselben zurückzuführen ist. Aus der Formel berechnen sich folgende Dissociationsgrade des reinen Esters:

	2°	20°	99·9°
$p =$ 40 cm	$\alpha =$ 0·85	0·91	0·99
76	0·75	0·85	0·98
100	0·71	0·82	0·97

Das Gebiet, in welchem brauchbare Messungen angestellt werden können, die nicht durch die Abweichungen von den Gasgesetzen gestört werden, ist also sehr eng. *W. O.*

23. Über die Gerbung mit Chromsulfat von J. Krutwig und M. Dalmier (Revue univ. des mines etc. **48,** 23. 1899). Stücke vom Nacken aus Rinderhaut die mit Kalk etc. zur Gerbung vorbereitet waren, wurden in Chromsulfatlösungen verschiedener Konzentration gebracht. Es beginnt eine anfangs schnelle, später langsamer werdende Aufnahme des Salzes, die nach zwei bis drei Wochen ihr Ende erreicht. Das Salz wird unzersetzt aufgenommen, denn in der rückständigen Flüssigkeit behält das Verhältnis des Chroms zur Schwefelsäure seinen Wert. Die aufgenommene Menge wächst langsamer, als die Konzentration (in grober Annäherung proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration), und das aufgenommene Salz lässt sich mit Wasser nicht mehr auswaschen. *W. O.*

24. Beiträge zur Kenntnis der wissenschaftlichen Grundlage der Gerberei von Th. Körner (Beil. zum Jahresber. der Deutschen Gerberschule 1898—1899, Freiberg i. S.). Der Verf. erörtert die einzelnen Erscheinungen bei der Gerberei auf Grundlage der neueren Fortschritte der allgemeinen Chemie und weist auf die Wichtigkeit hin, welche diese für das wissenschaftliche Verständnis jenes Gewerbes haben. Die Darlegungen sind sachgemäss und zeugen von guter Kenntnis der benutzten Gesetze, so dass die Hoffnung des Verf., dass auch hier jene Fortschritte ihre klärende und helfende Wirkung nicht verfehlen werden, wohl geteilt werden darf. *W. O.*

25. Über die Bildung des Ozons bei der Spitzenentladung in Sauerstoff von E. Warburg (Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1900, 712—721). Bei der Einwirkung elektrischer Entladungen auf den Sauerstoff müssen zwei Wirkungen unterschieden werden: eine ozonbildende und eine ozonzerstörende. Durch passende

Beobachtungen über die Geschwindigkeit der Ozonbildung unter verschiedenen Bedingungen kann man beide Wirkungen und ihre Koëffizienten einzeln bestimmen. Die entsprechende Differentialgleichung hat die Gestalt $dn_1 = b\frac{n_2}{v}dt - (a+a')\frac{n_1}{v}dt$, wo n_1 die (in Molen gemessene) Menge des Ozons, n_2 die des Sauerstoffs und v das Volum ist. Hierbei ist also die gebräuchliche Annahme gemacht, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentration der beteiligten Stoffe proportional ist. Ferner ist b der Geschwindigkeitskoëffizient der Bildung, a der des elektrischen und a' der des freiwilligen Zerfalls des Ozons.

Die Versuche wurden in einem Differentialapparat ausgeführt. Zwei gleiche Glasgefässe enthielten Sauerstoff; einer war mit Elektroden für die Ozonisierung versehen, und beide waren durch ein kapillares Manometer verbunden. Das Ganze wird in ein Bad gebracht, worauf die Entladungen eingeleitet werden. Nach bestimmter Zeit wird unterbrochen und nach Ausgleich der Temperatur der Höhenunterschied abgelesen, aus dem sich nach bekannten Grundsätzen die gebildete Ozonmenge berechnen lässt.

Die Versuche ergaben zunächst die bekannte Thatsache, dass mit fallender Temperatur die Ozonmenge stark zunimmt; gleichzeitig stellte sich aber heraus, dass dies nicht in einer Zunahme der Ozonbildung, sondern nur in einer Abnahme der zerstörenden Wirkung seinen Grund hat.

Ferner wurden Versuche mit einer Spitze und einer Platte im Gefäss gemacht, so dass positive und negative Spitzenentladung einzeln untersucht werden konnten. Es ergab sich, dass die negative Spitzenentladung die dreifache Ozonausbeute unter gleichen Bedingungen erzielen liess, und zwar, weil die Bildungsgeschwindigkeit in diesem Verhältnis für die negative Entladung grösser ist, während die zerstörende Wirkung etwa den gleichen Betrag hat.

Dies gilt für ruhendes Gas. Für strömendes ergiebt ein entsprechender Ansatz, dass die Menge des Ozons mit steigender Stromgeschwindigkeit sich einem Maximum nähert, das nicht überschritten werden kann und wesentlich von der Konstante der Ozonbildung abhängt. Dies stimmt mit den praktisch beobachteten Thatsachen überein. *W. O.*

---

26. Über positive und negative Spitzenentladung in reinen Gasen von E. Warburg (Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1899, 770—778). Es ist bekannt, dass negative Ladungen aus Spitzen im allgemeinen leichter entweichen als positive. Der Verf. hat gefunden, dass dieser Unterschied in reinen Gasen sehr viel grösser ist, als in solchen, die Spuren fremder Stoffe enthalten. Stickstoff aus einem Gasometer, geringe Spuren von Sauerstoff enthaltend, zeigte frisch in den Apparat gebracht bei 1—2 mm Druck eine etwa 20 mal so grosse negative, als positive Leitung; am anderen Tage war die positive unverändert geblieben, die negative auf $^1/_4$ gefallen, infolge von Ablösung fremder Gase von den Wänden des Apparats. Als sehr reiner Stickstoff eingeleitet wurde, nahm der Unterschied enorm zu, denn der Strom war bei dem Potential von —3310 Volt 200 mal so stark, wie bei einem positiven von + 5180 Volt. Gleichzeitig wurde nachgewiesen, dass bei diesen Vorgängen keine Volumänderung des Stickstoffs eintrat, die $^1/_{1000000}$ des Volums übertraf. Ähnlich sind die Wirkungen bei Atmosphärendruck.

Ebenso verhält sich Wasserstoff; auch bei Helium (unrein) übertrifft die negative Leitung bedeutend die positive.

Sauerstoff zeigt dagegen bei gewöhnlicher Temperatur ein entgegengesetztes Verhalten. Seine negative Leitung ist bedeutend kleiner als die positive. Bei 180° werden sich beide ungefähr gleich, doch hängt das Verhältnis noch vom angewendeten Potential ab.

Zum Schluss wird eine Deutung dieser Erscheinungen auf Grund der neueren Theorien über Gasionen und -partikeln angedeutet, doch weist der Verf. selbst auf den hypothetischen Charakter dieser Ansichten hin. *W. O.*

---

27. **Über die Herstellung von Stärkelösungen und Rückbildung von Stärkekörnern aus den Lösungen** von Rodewald und A. Kattrein (Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1899, 628—630). Werden 100 Stärke, 15 Jod, 15 Jodkalium und 250 Wasser auf 130° im geschlossenen Rohr erhitzt und das Produkt gegen reines Wasser dialysiert, so erhält man eine konzentrierte Lösung (bis 2·75%) von Jodstärke, die filtrierbar ist, und 14·5% Jod, bezogen auf den festen Rückstand, enthält. Durch Kochen im offenen Gefäss wird das Jod ausgetrieben, und man erhält eine glasklare Lösung, die sich in der Kälte bald zu trüben beginnt und Stärkekörner absetzt, die den natürlichen in vielen Beziehungen ähnlich sind; doch zeigen sie keine Schichtung. *W. O.*

---

28. **Experimentelle Bestimmung von Kapillaritätskonstanten kondensierter Gase** von L. Grunmach (Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1900, 829—838). Durch Messung der Oberflächenwellen, welche durch eine Stimmgabel auf der betreffenden Flüssigkeit erzeugt werden, kann man nach einer von Lord Kelvin aufgestellten Formel die Oberflächenspannung bestimmen. Der Verf. hat dabei folgende Werte erhalten:

Schwefeldioxyd bei	—25°	33·285 Dyne/cm
Pictetsche Flüssigkeit bei	—29	41·778 „
Chlor bei	—72	33·649 „
Ammoniak bei	—29	41·778 „

Die Pictetsche Flüssigkeit besteht aus 0·64 SO_2 und 0·44 CO_2.

Berechnet man nach der Formel von Eötvös die Molekulargewichte der Flüssigkeiten, so stimmen die Ergebnisse bei Ammoniak und Schwefeldioxyd gut mit der gewöhnlichen Formel. Dagegen erhält man für das flüssige Chlor das Molekulargewicht 92; es liegt also hier Association vor. Bei höheren Temperaturen scheinen sich die Werte den normalen zu nähern, doch hat der Verf. noch keine endgültigen Zahlen erhalten. *W. O.*

---

29. **Über das magnetische Verhalten von Alkoholen** von Gg. Heinrich (Sitzungsber. Bayr. Ak. **30,** 35—36. 1900). Bei den Untersuchungen kam die Quinckesche Steighöhenmethode in der Modifikation von Gust. Jäger (Sitzungsber. d. Wiener Ak. d. Wiss. Math.-nat. Kl. **106,** Abt. II) zur Anwendung.

Jeder Alkohol wurde bei fünf verschiedenen Feldstärken (von 7500 bis 11500 Kraftlinien pro qcm) untersucht, und für jede Feldstärke wurden sechs Einzelbeobachtungen gemacht.

Wir bezeichnen mit k die magnetische Suszeptilität, M das Molekulargewicht, $k.M$ den Molekularmagnetismus, $\mathfrak{H}$ die Feldstärke.

Es fanden sich folgende Resultate:

1. Sämtliche Alkohole sind diamagnetisch.

2. Der Molekularmagnetismus $k.M$ ist für eine Substanz nicht konstant, sondern von der magnetischen Feldstärke abhängig. Dabei nimmt der Diamagnetismus mit steigender Feldstärke ab, und zwar in dem Masse, dass in ziemlicher Annäherung für eine Substanz $k.M.\mathfrak{H}$ als Konstante betrachtet werden kann.

3. Für gleich hohe Alkohole, d. h. für Alkohole, die dieselbe Anzahl von Atomen, aber in verschiedener Bindung, enthalten, zeigte sich $k.M.\mathfrak{H}$ abhängig von der chemischen Konstitution. Die magnetischen Eigenschaften sind also für Alkohole nicht rein additiver Natur, sondern nach der Konstitution verschieden.

Die Endzahlenwerte für die untersuchten Alkohole sind:

			$k.M.\mathfrak{H}$
CH_3OH,	Methylalkohol		$-0{\cdot}185 \pm 0{\cdot}004$
C_2H_5OH,	Äthylalkohol		$-0{\cdot}296 \pm 0{\cdot}003$
C_3H_7OH,	Propylalkohol.	Normal	$-0{\cdot}392 \pm 0{\cdot}009$
„	„	Iso.	$-0{\cdot}409 \pm 0{\cdot}007$
C_4H_9OH,	Butylalkohol	Normal	$-0{\cdot}520 \pm 0{\cdot}009$
„	„	Iso.	$-0{\cdot}541 \pm 0{\cdot}008$
„	Trimethylcarbinol		$-0{\cdot}482 \pm 0{\cdot}014$
$C_5H_{11}OH$,	Amylalkohol.	Iso.	$-0{\cdot}599 \pm 0{\cdot}014$
„	Dimethyläthylcarbinol		$-0{\cdot}563 \pm 0{\cdot}011$.

---

30. Über die magnetische Suszeptibilität organischer Substanzen der aromatischen Reihe von Hugo Freitag (Sitzungsber. Bayr. Ak. **30**, 36. 1900). Die Untersuchung wurde nach der von G. Jäger und St. Meyer in den Wiener Ak. Berichten, math.-nat. Kl. **106**, Abteilung II, angegebenen Methode ausgeführt und ergab folgende Resultate:

1. Der Molekularmagnetismus ist für die untersuchten Präparate keine rein additive Eigenschaft, sondern von der chemischen Konstitution abhängig.

2. Sämtliche untersuchte Flüssigkeiten zeigten sich diamagnetisch.

3. Der Diamagnetismus nimmt mit wachsender Feldstärke ab.

4. Zwischen dem Molekularmagnetismus k_m und der Feldstärke $\mathfrak{H}$ besteht mit guter Annäherung die Beziehung:

$$k_m\, \mathfrak{H} = \text{konst.}$$

Als Zahlenwerte dieses konstanten Produkts wurden gefunden:

		$k_m\, .\, \mathfrak{H}$
C_8H_{10},	Orthoxylol	$-0{\cdot}734 \pm 0{\cdot}006$
„	Metaxylol	$-0{\cdot}718 \pm 0{\cdot}010$
„	Paraxylol	$-0{\cdot}685 \pm 0{\cdot}014$
„	Äthylbenzol	$-0{\cdot}675 \pm 0{\cdot}006$
C_9H_{12},	Pseudocumol	$-0{\cdot}823 \pm 0{\cdot}010$
„	Mesitylen	$-0{\cdot}773 \pm 0{\cdot}011$.

---

31. Über Conchit, eine neue Modifikation des kohlensauren Kalks von A. Kelly (Sitzungsber. d. K. Bayr. Ak. **30**, 187—194. 1900). Die Verfasserin hat entdeckt, dass die Kalkausscheidungen, aus welchen die Schalen vieler Tiere, ins-

besondere der Mollusken, aufgebaut sind, nicht aus Aragonit bestehen, wie G. Rose annahm, sondern eine eigene Form des Calciumkarbonats darstellen, welche wegen ihres Vorkommens Conchit genannt wird. Die Analyse z. B. der Schalen von Cardium edule ergab 97% Calciumkarbonat neben 3% organischer Substanz; ähnlich verhalten sich andere Schalen. Die Dichte ist 2·86 bis 2·87, die Härte grösser als die des Kalkspats. Conchit ist einaxig negativ wie Kalkspat, doch ist die Doppelbrechung viel kleiner, denn die beiden Brechungskoëffizienten wurden annähernd zu $e = 1{\cdot}53$ und $o = 1{\cdot}66$ gefunden.

Ausser in Schalen kommt Conchit auch anorganisch vor, namentlich in Ausscheidungen und Sintermassen, so in einem Erbsenstein von Karlsbad, statt des meist vorhandenen Ktypeïts, ferner in Inkrustationen von Schwaz, Schemnitz, Alt-Sohl (Ungarn) und im Sinter des Yellowstoneparks.

Gegenüber dem Kalkspat ist Conchit eine unbeständige Form; er verwandelt sich noch leichter als Aragonit beim Erhitzen in Kalkspat und erfährt eine viel leichtere Einwirkung unter Dolomitbildung durch Magnesiumsulfat. Auch scheinen einige Erfahrungen dafür zu sprechen, dass Conchit noch unbeständiger ist, als Aragonit; genaue Messungen, die sich nach Anleitung der Arbeit von Foote (**33**, 740) leicht ausführen liessen, liegen noch nicht vor. Bei einer solchen Untersuchung wäre der Ktypeït mit zu berücksichtigen.

Ferner wird mitgeteilt, dass das Calciumkarbonat in den beiden hinteren Kalkdrüsen des Regenwurms amorph ist. Es wird mit Wasser benetzt schnell krystallinisch; trocknet man es, zuletzt mit absolutem Alkohol, so behält es seine Beschaffenheit, wird aber bei 160—170° krystallinisch. Es hat ungefähr die Dichte 2·1, den Brechungskoëffizienten 1·538 und ist ganz isotrop. Auch in anderen Kalkausscheidungen im Tierreich findet sich solches amorphes Calciumkarbonat, das beim Stehen mit Wasser krystallinisch wird. *W. O.*

---

32. **Über Normalelemente** von W. Jäger (Centralbl. f. Akkumulatoren- und Elementenkunde **1**, 18. 1900). Der in der Frage wohlunterrichtete Verf., dem wir bekanntlich eine Reihe wichtiger Messungen auf dem Gebiete verdanken, hat in allgemeinverständlicher Weise das Wissenswerte über Normalelemente zusammengestellt. Neue Forschungen sind in dem Aufsatze nicht mitgeteilt. *W. O.*

---

33. **Über den Potentialfall und die Dissociation in Flammengasen** von E. Marx (Nachr. d. K. Ges. der Wiss. zu Göttingen 1900, 34—67). Die im Anschlusse an die bekannten Arbeiten von Arrhenius und teilweise unter seiner Leitung durchgeführten Untersuchungen werden in ihren Ergebnissen vom Verf. etwa wie folgt zusammengefasst.

Die Abweichung vom Ohmschen Gesetz, die bei geringeren elektromotorischen Kräften in Flammengasen auftritt, wurde bisher allein als durch das Eintreten des Sättigungsstromes veranlasst angesehen. Aus dem Studium der Flammenleitung im Magnetfelde ergab sich aber, dass neben den scheinbaren Abweichungen wahre Abweichungen vom Ohmschen Gesetz vorhanden sind, die auf Beschleunigungen der Ionen deuten.

Ein Fall, in welchem die Grenze zwischen wahrer und scheinbarer Abweichung untersucht werden konnte, ergab sich in der Abhängigkeit des Potential-

falls der Flammengase von der Temperatur der Anode. Eine auf der Konvektionstheorie von Schuster und J. J. Thomson begründete theoretische Untersuchung führte zu folgenden Sätzen:

1. Die Ionenkonzentration der Flamme ist eine Funktion der Temperatur der Elektroden und nimmt mit sinkender Temperatur ab.

2. Sinkt die Temperatur an der Anole unter eine gewisse Grenze, so erleidet das positive Ion Beschleunigungen, die so gross werden, dass die unter annähernd gleichem Potentialfall zurückgelegten Strecken annähernd gleich werden. Bei noch tieferer Temperatur kehrt sich das Verhältnis der Strecken um.

3. Eine auf kinetischen Vorstellungen beruhende Untersuchung ergab, dass bei gleich temperierten Elektroden bereits bei Potentialunterschieden von 2 Volt Beschleunigungen der negativen Ionen zu erwarten sind.

4. Die Grösse der freien positiven Elektrizität an der Kathode nimmt ab, wenn die Temperatur der Anode sinkt. Gleichzeitig nimmt die freie negative Elektrizität an der Anode zu.

5. Die Dissociation der Flamme für die positive, bez. negative Ionenart ist wesentlich bedingt durch die Temperatur der betreffenden Elektrode (Wilson).

6. In der Flamme liegen die Stellen fehlender unipolarer Leitung auf Isothermen.

Auf Grund dieser Sätze liessen sich die Versuche so anordnen, dass die wahren Abweichungen vom Ohmschen Gesetz vermieden waren. Dann konnte aus dem Potentialfall die Wanderungsgeschwindigkeit der den Elektrizitätstransport bewirkenden Ionen der Grössenordnung nach bestimmt werden. Sie wurde für $NaCl$ zu u = rund 300 cm/sec, v = rund 1500 cm/sec für das Gefälle Eins gefunden. Die Werte weichen einigermassen von denen anderer Forscher ab, namentlich bezüglich des Verhältnisses der beiden Ionen.

Als Ursache der elektrolytischen Dissociation, in der Flamme, wurde hypothetisch eine Resonanz des Hydroxylions auf ultrarote Strahlen entwickelt. Ein Einfluss von ultraviolettem Licht oder von Röntgenstrahlen auf die elektrolytische Dissociation ist indessen nicht bestimmt nachgewiesen. *W. O.*

---

34. Die elektrolytische Leitfähigkeit der Hydroresorcine und δ-Ketonsäuren von R. v. Schilling (Diss. Halle 1899, 38 S.). Die beobachteten Dissociationskonstanten K sind:

		K
γ-Acetbuttersäure,	$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$	0·0022
β-Methyl-γ-acetbuttersäure,	$CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3).CH_2CO_2H$	0·0027
β-Phenyl-γ-acetbuttersäure,	$CH_3.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.CO_2H$	0·0032
β-Phenyl-γ-trimethacetbuttersäure,	$(CH_3)_3C.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2CO_2H$	0·0025
Hydroresorcin,	$CH_2 \langle {CH_2-CO \atop CH_2-C(OH)} \rangle CH$	0·00055
Methylhydroresorcin,	$CH_3-CH \langle {CH_2-CO \atop CH_2-C(OH)} \rangle CH$	0·00057
Dimethylhydroresorcin,	${CH_3 \atop CH_3} > C \langle {CH_2-CO \atop CH_2-C(OH)} \rangle CH$	0·00071
Phenylhydroresorcin,	$C_6H_5CH \langle {CH_2-CO \atop CH_2-COH} \rangle CH$	)·0012

Furylhydroresorcin, $C_4H_3O-CH\left\langle\begin{matrix}CH_2-CO\\CH_2-C(OH)\end{matrix}\right\rangle CH$ 0·0015

Methylhydroresorcylsäureäthylester, $CH_3-CH\left\langle\begin{matrix}\overset{\displaystyle CO_2.C_2H_5}{\overset{|}{CH}}-CO\\CH_2-C(OH)\end{matrix}\right\rangle CH$ 0·0037

Dimethylhydroresorcylsäuremethylester, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C\left\langle\begin{matrix}\overset{\displaystyle CO_2.CH_3}{\overset{|}{CH}}-CO\\CH_2-C(OH)\end{matrix}\right\rangle CH$ 0·0048

Phenylhydroresorcylsäureäthylester, $C_6H_5-CH\left\langle\begin{matrix}\overset{\displaystyle CO_2.C_2H_5}{\overset{|}{CH}}-CO\\CH_2-C(OH)\end{matrix}\right\rangle CH$ 0·0061

Phenylhydroresorcylsäurenitril, $C_6H_5-CH\left\langle\begin{matrix}\overset{\displaystyle CN}{\overset{|}{CH}}-CO\\CH_2-C(OH)\end{matrix}\right\rangle CH$ 0·019

Phenylmethylhydroresorcylsäurenitril, $C_6H_5-CH\left\langle\begin{matrix}\overset{\displaystyle CN\ CH_3}{\overset{\diagdown\diagup}{C}}-CO\\CH_2-C(OH)\end{matrix}\right\rangle CH$ 0·020

Acetylaceton, $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$ 0·000005

Die Konstitutionseinflüsse ergeben sich aus dem Vergleich der Zahlen. Beachtenswert ist der sehr stark erhöhende Einfluss der Ringschliessung bei Acetylaceton und Hydroresorcin. *W. O.*

---

35. Die Änderungen des Gefrierpunktes. — Experimentelle Untersuchungen über die Umwandlung des Schwefels durch Erhitzen von K. Schaum (Marburger Ges. d. ges. Naturw., 3. Lief. 27—40. 1899). Nach einer übersichtlichen Zusammenstellung der auf die erste Frage bezüglichen Gesetze beschreibt der Verf. folgende Versuche mit Schwefel. Es wurde geschmolzener Schwefel in einem Bade von konstanter Temperatur gehalten und von Zeit zu Zeit seine Erstarrungstemperatur ermittelt. Diese sinkt, wie schon Gernez angegeben hat, während der Erhitzung infolge der Bildung anderer Formen, und zwar erfolgt diese Bildung um so schneller, je höher die konstante Temperatur gewählt wird. Die Erstarrungstemperatur nach erreichtem Gleichgewicht ist um so niedriger, je höher die konstante Temperatur war; die Bildung der neuen Form nimmt also mit steigender Temperatur zu und ist daher mit Wärmeaufnahme verbunden.

Während der Schwefel in einem höher temperierten Heizbade erhitzt wird, fällt ein eingetauchtes Thermometer in der Gegend des Zähewerdens (um 168°) plötzlich, obwohl die Temperatur des Heizbades schnell steigt. Hier ist also die Bildungsgeschwindigkeit der neuen Form bedeutend. Die Rückverwandlung, nach der Zähigkeit geschätzt, erfolgt gleichfalls schnell bei dieser Temperatur. Lässt man den stark erhitzt gewesenen Schwefel erstarren, so sinkt zunächst die Er-

starrungstemperatur, weil die Lösung an der fremden Form konzentrierter wird. Dann steigt aber die Temperatur wieder, erreicht ein Maximum und sinkt dann wieder. Der Verf. möchte dies Steigen auf die freiwerdende Umwandlungswärme zurückführen; dem Berichterstatter erscheint es auch möglich, dass eine Übersättigung an der fremden Form eingetreten ist, deren Ausscheidung nach Überschreitung der metastabilen Grenze eine Wärmeentwickelung verursachen kann.

Die Erstarrungstemperatur hoch erhitzten Schwefels wurde bedeutend tiefer gefunden, als Gernez angegeben hatte, doch nie so tief, wie die des nur auf 170° erhitzt gewesenen.

Die Zähigkeit scheint bei steigender Temperatur durch höhere Werte zu gehen, als bei fallender. Eine Schätzung wurde durch die Fallzeit des Rührers gewonnen; diese war im Maximum ansteigend 11″ bei 193°, absteigend 9·5″ bei 205°; andere Versuche gaben noch grössere Unterschiede.

Einzelne Beobachtungen deuten auf verwickeltere Gleichgewichtszustände, bez. verschiedene neue Formen, die sich mit verschiedener Geschwindigkeit umwandeln. *W. O.*

---

36. Zur Mechanik der Glimmlichtphänomene von H. Ebert (Sitzungsber. d. Münch. Bayr. Ak. **29**, 23—37. 1899). Aus seinen Versuchen zieht der Verf. folgenden Schluss: Bei rasch aufeinander folgenden, fortwährend in der Richtung wechselnden kräftigen Entladungen kommt eine abstossende Wirkung der Elektroden, die beide die charakteristischen Kathodenerscheinungen nacheinander zeigen, zustande, welche bei starker Ausbildung der Glimmlichter die elektrostatische Anziehung der in jedem Augenblicke ungleichnamig geladenen Elektroden vollkommen zu überwinden vermag. Dieselbe macht sich von dem Augenblicke an geltend, in welchem die Glimmlichter (nach einander) in denselben Teil des Gasraumes eindringen, und kann ihre Ursache nur in einer unsichtbaren Nachwirkung haben, welche das Glimmlichtphänomen in den von ihm durchstrahlten Teilen des Gases zurücklässt. *W. O.*

---

37. Über den Einfluss des Druckes auf die Viskosität des Wassers von L. Hauser (Diss. Tübingen 1900, 48 S.). Die mit Sorgfalt und grossem experimentellen Aufwand durchgeführte Untersuchung ergab zunächst eine Bestätigung bereits bekannter Thatsachen. Neu ist u. a. die Entdeckung eines Gebietes, in welchem der Druck keinen messbaren Einfluss auf die Zähigkeit hat. Die Ergebnisse sind vom Verf. etwa folgendermassen zusammengefasst worden:

1. In Übereinstimmung mit den Angaben von Röntgen, Warburg, Sachs und Cohen ergiebt sich, dass die Zähigkeit des Wassers durch Druck bis zur Temperatur von etwa 32° verringert wird.

2. Solange die Zähigkeit durch den Einfluss des Druckes verringert wird, nimmt der Einfluss des Druckes mit steigender Temperatur ab; bei derselben Temperatur ist die Verringerung um so grösser, je höher die angewandten Drucke sind. Dies bestätigen die von M. Cohen (**9**, 770) gefundenen Gesetzmässigkeiten.

3. Während bisher ein Minimum der Zähigkeit des Wassers nicht gefunden worden war, hat sich ergeben, dass in der Nähe von 32° der Reibungskoëffizient durch eine Drucksteigerung von 400 Atm. nicht geändert wird.

4. Oberhalb dieser Temperatur wird die Zähigkeit durch den Druck von

400 Atm. vergrössert, unterhalb derselben verringert. Bisher war nur die Verringerung bekannt gewesen.

5. Die Zunahme der prozentischen Änderung der Zähigkeit oberhalb des „kritischen“ Zustandes (etwa 32° bei dem Druck von 400 Atm.) ist bei konstantem Druck um so grösser, je höher die Temperatur ist. Sie beträgt in der Nähe von 100° bei 400 Atm. etwa 4%.

6. Bei höherer Temperatur ist die Zunahme der Zähigkeit bei derselben Temperatur um so grösser, je höher der Druck ist (gültig für das Druckgebiet 300 bis 500 Atm.).

7. Ob sich beim Wasser die Lage des kritischen Punktes mit dem Drucke ändert, oder ob die Temperatur 32° für alle Drucke den kritischen Punkt darstellt, geht aus den Versuchen nicht hervor. Der Verlauf der Kurven macht es wahrscheinlich, dass das Wasser in der Nähe von 32° für alle Drucke dasselbe Verhalten hinsichtlich seiner Zähigkeit zeigt. *W. O.*

---

38. Über ein allgemein anwendbares Verfahren der Dampfdichtebestimmung unter beliebigem Drucke. I. Mitteilung von O. Bleier und L. Kohn (Wien. Akad. Ber. **108**, IIb, 239—272. 1899). II. Mitteilung (ebenda 619—635. 1899). Es wird ein mit Luft oder einem anderen Gase gefüllter Raum auf eine bestimmte konstante Temperatur gebracht. Wird nun in diesem Raume ein Stoff vergast, so ist die Druckzunahme proportional der molekularen Menge des Stoffes. Für einen gegebenen Apparat und eine gegebene Temperatur lässt sich eine Konstante c bestimmen, so dass, wenn das Gewicht des vergasten Stoffes q, und die Druckzunahme p beträgt, das Molekulargewicht m sich aus der Formel $m = cq/p$ ergiebt. Der Apparat entspricht ganz dem von V. Meyer, nur dass statt der Gasmessröhre ein Manometer angebracht ist, von dem eine Seitenröhre zur Luftpumpe abführt. Das Manometerrohr ist eng gewählt, damit das Volum bei der Änderung seines Standes praktisch konstant bleibt. Die „Konstante“ des Apparats kann aus dem Volum abgeleitet oder auch durch Messung eines bekanntes Stoffes empirisch bestimmt werden. Bei der theoretischen Ableitung ist zu berücksichtigen, dass nicht der ganze Apparat die Temperatur des Heizkolbens hat, sondern der Hals der Birne auf Zimmertemperatur steht; darum sind auch die Konstanten für verschiedene Temperatur nicht genau der absoluten Temperatur proportional. Die mitgeteilten Vergleiche der berechneten und gemessenen Konstanten zeigen eine befriedigende Übereinstimmung auf etwa ein Prozent; in einzelnen Fällen steigen die Unterschiede indessen auf das Doppelte. Dies ist auch die durchschnittliche Genauigkeit des Verfahrens.

Sehr ausgedehnte Tabellen geben eine Übersicht über die ausgeführten Messungen.

In der zweiten Mitteilung wird eine Abänderung für sehr niedrige Drucke beschrieben, bei welcher ein mit Paraffinöl gefülltes Differentialmanometer zur Anwendung kommt. *W. O.*

---

39. Die Wechselwirkung zwischen Sulfiten und Nitriten von E. Divers und T. Haga (Journ. Coll. Sc. Univ. Tokyo **13**, II, 281—310. 1900). Entgegen den seit Fremy übernommenen Ansichten wird gezeigt, dass zwischen neutralen oder alkalischen Sulfiten und Nitriten keine Wirkung unter Bildung einer kom-

plexen Verbindung stattfindet; eine solche tritt vielmehr erst ein, wenn Wasserstoffion zugegen ist. Lässt man auf eine Lösung von Schwefeldioxyd Dämpfe von Stickstofftrioxyd einwirken, so kann man durch Einengen über Schwefelsäure Krystalle von Amidoschwefelsäure erhalten. Die Gegenwart irgend einer Base ist also für die Bildung der Schwefelstickstoffsäuren überhaupt nicht erforderlich. Die Verff. stellen in Abrede, dass bei der Einwirkung der beiden Stoffe in erster Linie die Monosulfonsäure der salpetrigen Säure, $ONSO_3H$, gebildet wird, die dann je nach Umständen weitere Umwandlungen erfährt. Vielmehr wird in glatter Reaktion ein Imidosulfat gebildet, wenn man salpetrige Säure auf ein Pyrosulfit einwirken lässt: $HONO + K_2S_2O_5 = HON(SO_3K)_2$.

(Dass die Reaktion in saurer Lösung viel leichter vor sich gehen muss, als in alkalischer, ergiebt sich, wenn man die Ionengleichung ansetzt, wobei der Verbrauch von Wasserstoffion ersichtlich wird.) *W. O.*

---

40. Ammoniumamidosulfit von E. Divers und M. Ogawa (Journ. Coll. Sc. Univ. Tokyo **13**, 187—196. 1900). Das Produkt der gegenseitigen Einwirkung von Schwefeldioxyd und Ammoniak ist, wenn man die Gase in Kälte entweder für sich, oder besser in reinem Äther aufeinander wirken lässt, ein Salz, welches die Verff. als Ammoniumamidosulfit, der Formel $NH_4.SO_2NH_2$ entsprechend, ansehen. Die Zusammensetzung wurde analytisch und synthetisch festgestellt; auch sind die wichtigsten Eigenschaften und Zersetzungen beschrieben. *W. O.*

---

41. Beiträge zur Kenntnis der dauernden Deformationen von Metalldrähten von E. Lenoble (Thèse, Bordeaux, 123 S. 1900). Die vorliegende Arbeit schliesst sich in der allgemeinen Fragestellung den in dieser Zeitschrift veröffentlichten Untersuchungen von Marchis (**29**, 1) an, die ihrerseits an die theoretischen Arbeiten von Duhem (**28**, 577) anknüpfen. Sie ist mit grosser Sorgfalt und Hingabe durchgeführt; ihre Ergebnisse werden vom Verf. folgendermassen zusammengefasst.

1. Vorläufige Versuche ergaben, dass ein Metalldraht, der einer konstanten Belastung unterworfen wird, sich zuerst sehr schnell verlängert, und dass diese Verlängerung bei einigermassen starker Belastung sehr lange andauern kann. Die Geschwindigkeit, mit der sich der Draht verlängert, nimmt langsam ab und strebt einer Grenze zu, die nicht Null ist.

Dies erklärt sich, wenn man annimmt, dass der Draht mit Histeresis behaftet ist oder mit anderen Worten dauernde Änderungen erleidet. Es giebt zahlreiche Bedingungen, deren Veränderung die dauernde Änderung beeinflusst, vermöge deren der Draht die langsame fortschreitende Verlängerung erfährt. Dies hat sich aus der systematischen Veränderung einer dieser Bedingungen, der Belastung, ergeben.

2. Durch Veränderungen der Belastung zwischen einer unteren und einer oberen Grenze wurden cylindrische Änderungen der Belastung hervorgebracht. Hierdurch werden verschiedene Wirkungen hervorgerufen, je nachdem man die Belastung fern oder nahe der Bruchbelastung wählt.

Erster Fall. Die Belastung liegt weit unterhalb der Bruchbelastung.

In diesem Falle führen die cylindrischen Belastungen nach einer Anzahl

Wiederholungen zur Ausbildung eines geschlossenen Kreisprozesses, d. h. der Punkt, dessen Abscissen die Belastungen und dessen Ordinaten die Drahtlängen sind, beschreibt eine geschlossene Kurve.

Bevor dieser Zustand erreicht ist, hat der Punkt eine doppelte Reihe von Kurven durchlaufen. Die einen steigen von links nach rechts (aufsteigende Linien); sie entsprechen dem Übergange der Belastung vom Anfangswerte zum Maximum. Die anderen fallen gewöhnlich von rechts nach links ab (absteigende Kurven) und entstehen bei der Verminderung der Belastung vom grössten Werte zum geringsten.

Die ansteigenden Kurven steigen um so schneller an, je grösser die Belastungen sind, und je länger diese einwirken.

Die absteigenden Kurven erheben sich meist zuerst bei geringen Verminderungen der Maximalbelastung, wenden sich dann und nehmen schliesslich regelmässig einen abfallenden Verlauf.

Beide Linien kreuzen sich und bilden Schleifen, anfangs mehrfache, später einfache, die in den meisten Fällen linksläufig sind.

Die so entstehenden Schleifen sind anfangs sehr weit; sie verengern sich mehr und mehr, bis man schliesslich zu einer ersten Grenze gelangt, bei der die Schleife fast immer linksläufig ist. Lage und Gestalt der Schleife hängen von der Natur des Drahtes und der Grösse der Belastung ab; in gewissen Fällen hat sie die Form einer doppelten Geraden.

Der auf diese Weise entstandene Grenzzustand ist nicht absolut unveränderlich; es handelt sich vielmehr um eine scheinbare Grenze, die man durch sehr vielfache Wiederholungen des Kreisprozesses langsam verschieben kann.

Ebenso erhält man einen neuen Grenzzustand, wenn man nach Erreichung des ersten auf den Draht einmal eine Belastung wirken lässt, welche grösser ist als das frühere Maximum. Es entsteht ein neuer Kreisprozess, welcher höher belegen ist als der vorige.

Wiederholt man die Überbelastung, so gelangt man allmählich zu einer neuen Grenze, der „Grenze der Grenzen“.

Während dieser Verschiebung können die Schleifen ihre Gestalt ändern. Es haben sich Fälle gezeigt, wo die einfachen linksläufigen Schleifen sich in doppelte und mehrfache Schleifen umgewandelt haben. Diese Doppelschleifen sind später ganz oder teilweise verschwunden, indem die Cyklen rechtsläufig wurden oder sich in eine Doppelgerade verwandelten.

Die Lage der „Grenze der Grenzen“ hängt von der Natur des Metalls, der verhältnismässigen Belastung und der Überbelastung ab.

Andererseits ergab sich, dass für identische veränderliche Belastungen und nahe gleiche Überbelastungen die Grenze der Grenzen fast dieselbe war, während sie um so mehr anstieg, je grösser die Überbelastung genommen wurde.

Waren andererseits die Überbelastungen gleich, die veränderlichen Belastungen aber verschieden, so waren natürlich die Längen der Schleifen verschieden, die Grenze der Grenzen, ihre Lage und Richtung blieb aber die gleiche. Sehr weitliegende Verschiedenheiten der Grenzen der cyklischen Belastungen brachten übrigens immer Grenzen der Grenzen hervor, die sich auf eine Doppelgerade reduzierten.

Auch die Grenze der Grenzen ist nicht endgültig; bei sehr häufiger Wiederholung der Belastungsschwankungen verschiebt sie sich sehr langsam.

3. Unter sonst gleichen Umständen bedarf es einer grösseren Anzahl von Kreisprozessen, um einen ausgeglühten Draht auf den Cykel der Grenze der „Grenzen“ zu bringen, als bei einem hartgezogenen Drahte; auch nimmt bei dem geglühten Drahte die Anzahl der erforderlichen Kreisprozesse mit dem Grade des Glühens zu.

Diese Thatsachen haben die grösste Ähnlichkeit mit den von Marchis an Thermometern beobachteten (**29**, 1).

Zweiter Fall. Belastungen, die der Bruchbelastung nahe sind.

4. Nähern sich die Belastungen der Bruchbelastung, so bringen cyklische Änderungen dieser Belastung keine cyklischen Änderungen der Länge mehr hervor. Je nach der Nähe an der Bruchbelastung kann man zwei Fälle unterscheiden.

A. Sind die Belastungen von der Bruchbelastung etwas entfernt, so bilden die auf- und absteigenden Kurven linksläufige Schleifen, die sich schneiden. Diese offenen Schleifen sind anfangs weit entfernt; sie werden enger, nehmen schliesslich konstante Abstände an und bleiben so, bis der Bruch erfolgt. Die Neigung, mit der die absteigende Kurve den Punkt der maximalen Belastung verlässt, ist anfangs stark rechts abwärts; dann setzt die Kurve mehr und mehr horizontal an und neigt sich schliesslich nach links.

B. 5. Bei Belastungscyklen, die der Bruchbelastung sehr nahe sind, schneiden sich die auf- und absteigenden Linien nur selten; die Kurven entfernen sich mehr und mehr voneinander, je näher der Bruch ist. Bei sehr weichen Metallen, wie Blei, kann sogar ein dauerndes Verlängern eintreten, auch während man die Belastung vermindert.

6. In den letzteren Fällen hat die Dauer der Belastung gleichfalls einen sehr bedeutenden Einfluss auf den Abstand der Schleifen; beide nehmen gleichzeitig zu.

W. O.

---

42. Über den Einfluss der Elektrizität auf den Sauerstoffgehalt der Gewässer von H. Euler (Biol. Centralbl. **21**, 1—6. 1901). Von Berg und Knauthe war angegeben worden, dass der in Wasser aufgelöste Sauerstoff unter dem Einflusse der Spannungselektrizität schnell verschwindet, indem die Oxydation der im Wasser vorhandenen organischen Substanzen erheblich beschleunigt wird; gleichzeitig soll sich der Sauerstoff mit dem gelösten elementaren Stickstoff verbinden.

Die zur Prüfung vom Verf. vorgenommenen Versuche bestätigten dies nicht; vielmehr konnte keinerlei Bindung des gelösten Stickstoffs unter dem Einflusse eines elektrischen Feldes nachgewiesen werden, obwohl dieses um viele Male stärker war, als es je unter dem Einflusse der Luftelektrizität werden kann. Der Verf. meint indessen, dass immerhin derartige Wirkungen möglich sind, indem Spuren von Ozon entstehen, die in sehr geringen Mengen schon katalytische Beschleunigungen vorhandener Oxydationsvorgänge bewirken können. *W. O.*

---

43. Bericht über die chemischen Verbindungen, welche in Legierungen enthalten sind von F. H. Neville (Rep. Brit. Assoc. 1900, 20 S.). Der Name des Verfassers ist so eng mit Untersuchungen über das Verhalten der Metalllegierungen verknüpft, dass man einen vollständigen und sachgemässen Bericht erwarten darf, der in der That vorliegt. Derselbe beginnt mit der Darlegung der

für binäre Gemenge massgebenden Punkte der Phasenlehre. Es giebt einerseits den eutektischen Punkt, in welchem sich die beiden Schmelzpunktslinien schneiden, und zweitens die auf abgerundeten Gipfeln liegenden Maximaltemperaturen, in denen Verbindungen zu gleich zusammengesetzten Flüssigkeiten schmelzen. Während für letztere von Le Chatelier die Möglichkeit angenommen wird, dass sie unter Umständen nicht genau einer stöchiometrischen Zusammensetzung entsprechen, ist für erstere eine stöchiometrische Zusammensetzung nicht zu erwarten. Indessen fällt doch die Zusammensetzung des eutektischen Gemisches nicht selten auffallend nahe mit einfachen Verhältnissen der Atomgewichte zusammen.

Es werden mehrere Beispiele derartiger binärer Schmelzpunktskurven gegeben, aus denen sich die verschiedenen Typen und ihre gegenseitigen Durchschneidungen entnehmen lassen. Ferner macht ein kurzer Abriss der neueren, in dieser Zeitschrift veröffentlichten Untersuchungen von Roozeboom und seinen Schülern die Forscher im Gebiet der Legierungen auf die Wichtigkeit dieser Arbeiten aufmerksam.

Als weiteres Mittel zur Erforschung der Legierungen wird die mikroskopische Untersuchung angegeben. Hier ist insbesondere der Nachweis unvollkommen umgewandelter, d. h. mit einer Schicht einer anderen Phase überzogener Krystalle wichtig, um scheinbare Abweichungen experimenteller Befunde von den Forderungen des Phasengesetzes zu erklären.

Durchleuchtung mit Röntgenstrahlen ist ein weiteres gutes Mittel zur Aufdeckung der Struktur, namentlich bei Aluminiumlegierungen, wo die Unterschiede gross sind.

Elektromotorische Kräfte nach Laurie und Herschkowitz (**27**, 123), Bildungswärmen und elektrische Leitfähigkeit werden als brauchbar, aber noch wenig benutzt genannt.

Den Abschluss bildet eine möglichst vollständige Bibliographie der Metallverbindungen. *W. O.*

---

44. Untersuchungen über die Trennung der seltenen Erden von G. Urbain (Thèse, Paris 1899, 94 S.). Die Arbeit enthält nach einer geschichtlichen Darstellung der Angelegenheit sehr eingehende und systematische Studien über die verschiedenen Methoden der Trennung. Es ergiebt sich, dass die meisten Verfahren zu der Bildung konstanter Gemische, ähnlich den Flüssigkeitsgemischen von höchstem oder niederstem Siedepunkt führen, die durch dasselbe Verfahren nicht weiter geschieden werden können. Es kommt sogar nicht selten vor, dass verschiedene Trennungsverfahren zu nahe dem gleichen Gemisch führen, so dass auf diesem Wege die äusserste Vorsicht geboten ist. In den Äthylsulfaten hat dann der Verf. eine Form gefunden, welche mehrfach Trennungen solcher konstanter Gemische gestattete.

Auf den reichen Inhalt der Arbeit im Sinne der präparativen Chemie muss verwiesen werden. *W. O.*

---

45. Wirkung des Aluminiumsulfats und des Chromsulfats auf die Wolle von J. Krutwig und E. Fontana (Revue univ. des mines etc. **48**, 17. 1899). Wenn in eine siedende Lösung eines der beiden Sulfate Wolle gebracht wird, so wird die Flüssigkeit sofort trübe unter Ausscheidung von Hydroxyd, um sich nach 10 Minuten wieder zu klären. Von der Wolle werden dabei Mengen der Hydr-

oxyde aufgenommen, die mit der Konzentration der Ausgangslösung zunehmen und für äquimolekulare Lösungen der beiden Sulfate den Molekulargewichten der Oxyde proportional sind. *W. O.*

---

46. Theorie des Gesetzes von Dulong und Petit von F. Richarz (Limpricht-Festschrift, Greifswald 1900, 13 S.). Die vom Verf. an früheren Stellen (12, 683 und Wied. Ann. 67, 704) in strengerer Form mitgeteilte Ableitung des von Boltzmann ausgesprochenen Ergebnisses, nach welchem die gesamte Energie eines nach den Elastizitätsgesetzen schwingenden Teilchens gleich dem doppelten der Energie eines freien Teilchens von gleicher lebendiger Kraft ist, wird eine anschauliche Form durch die Betrachtung eines Kegelpendels gegeben. An diesem lässt sich elementar zeigen, dass die lebendige Kraft seiner kreisenden Masse gleich der Arbeit ist, durch welche seine Entfernung von der Ruhelage hervorgebracht wird. Setzt man nun die in einem elementaren festen Stoffe vorhandene Wärme gleich der Summe der Arbeiten, welche zur Erzeugung des Schwingungszustandes aufzuwenden sind, so ist diese doppelt so gross, wie die bei der Erwärmung eines Gases aufgewendete Arbeit, bei welcher nur lebendige Kraft, aber keine Entfernung aus der Gleichgewichtslage hervorzubringen war. Die Atomwärme eines vollkommenen Gases beträgt aber nach der kinetischen Theorie 3 *cal*/Grad; somit ergiebt sich für die Atomwärme einer festen Verbindung der doppelte Wert, die bekannte Konstante des Gesetzes von Dulong und Petit. Durch die Berücksichtigung der Ausdehnungsarbeit bei festen Körpern muss die Zahl um ein bis vier Prozent vergrössert werden. Da diese Arbeit weiter eine Funktion der Temperatur ist, so folgt daraus die Veränderlichkeit der spezifischen Wärme mit der Temperatur. *W. O.*

---

47. Untersuchungen über die Löslichkeit einiger Kalkphosphate von A. Rindell (Diss. Helsingfors 1899, 141 S.). Das von den Agrikulturchemikern so vielfältig bearbeitete Problem der Einwirkung des Wassers auf die verschiedenen Calciumphosphate hat hier vom Standpunkte der neueren Verwandtschaftslehre eine Bearbeitung gefunden. Der Verf. hat zahlreiche mühevolle Untersuchungen durchgeführt, doch ist es noch nicht gelungen, das Problem auf seine einfachsten Formen zu reduzieren. Für jeden späteren Bearbeiter der Frage werden die hier niedergelegten Erfahrungen von grösstem Werte sein; einen kurzen Auszug gestatten sie nicht. *W. O.*

---

48. Volumenometrische Bestimmung des spezifischen Gewichts von Yttrium Zirconium und Erbium von St. Meyer (Sitzungsber. d. Wien. Akad. 108, 4. 1899). Mittels eines Volumenometers nach bekanntem Prinzip wurden an käuflichen Präparaten (von Merck) folgende Dichten und Atomvolume bestimmt.

Yttrium	$d = 3{\cdot}80$,	$V = 23{\cdot}6$
Zirconium	4·08	22·2
Erbium	4·77	34·9

W. O.

---

49. Theorie und Aufstellung einer Zustandsgleichung von M. Reinganum (Dissert. Göttingen 1899, 117 S.) Auf Grund des Varialsatzes und eines Satzes von Boltzmann über die räumliche Verteilung materieller mit Kräften ausge-

statteter Punkte hat der Verf. eine neue Zustandsgleichung aufgestellt, die sich nach der Methode von **Raveau** (**24,** 550) geprüft, mit den Thatsachen in Übereinstimmung bringen liess. Die Gleichung hat die Form:

$$\left\{p + \frac{2A'}{3v^2 . n} - \frac{2L}{3v}\left(1 + \frac{8\beta e^{2h\lambda}}{v}\right)\right\} \frac{(v - \beta e^{2h\chi})^4}{v^3} = RT,$$

und für grosse Entfernung vom kritischen Punkte angenähert:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)\frac{(v - \beta)^4}{v^3} = RT.$$

Auf die umfangreichen Rechnungen, die zur Prüfung dieser Gleichung ausgeführt worden sind, muss verwiesen werden, wie denn überhaupt die Schrift eine auszugsweise Darstellung nicht gestattet. *W. O.*

---

50. Über feste Lösungen von G. Bodländer (Neues Jahrb. f. Miner. 1899 II, 7). Im Anschluss an eine frühere (**29,** 180) Arbeit erörtert der Verf neue Versuche von Bruni über Gemenge von Naphtalin und Naphtol, die ihn in seinen früheren Auffassungen bestärken. Die Arbeit schliesst mit einer polemischen Auseinandersetzung gegenüber Fock. *W. O.*

---

51. Über Polarisationserscheinungen in Flammengasen von T. E. Augèn Öfers. Kgl. Vet. Akad. Förh. 1899, 583—608). Wird ein elektrischer Strom durch Flammengase geleitet, so nimmt seine Stärke beständig ab, bis ein Minimum erreicht ist. Wechselt man die Stromrichtung, so wird der Strom sehr bedeutend verstärkt. Dies ergiebt den Schluss, dass die Leitung eine elektrolytische ist, und dass durch den Strom eine Polarisation an den metallenen Elektroden hervorgebracht wird. Die an den Elektroden abgeschiedenen Stoffe, die vorher Ionen waren, müssen ihrer Natur nach als Depolarisationsmittel für den entgegengesetzten Strom dienen, welcher Art auch der etwaige chemische Vorgang zwischen den Elektroden und dem Gase war. Dies trifft allerdings nicht nur für chemische, sondern auch für thermische oder irgend eine andere „Polarisation" zu. Doch bleiben im vorliegenden Falle die Polarisationserscheinungen noch 10—20 Minuten nach Unterbrechung des polarisierenden Stromes bestehen, so dass andere als chemische Wirkungen ausgeschlossen erscheinen. Ferner ergab es bedeutende Unterschiede, ob die Elektroden aus Kupfer oder Messing waren; im ersten Falle konnte der Strom viel leichter durch das Gas gebracht werden.

Die Polarisation wächst im allgemeinen mit der elektromotorischen Kraft des polarisierenden Stromes, andererseits mit Abnahme der Temperatur der Flamme. Die erste Zunahme ist etwas schneller als proportional der polarisierenden Kraft.

Bringt man zwei Elektroden (Metallnetze) von verschiedener chemischer Beschaffenheit in die Flamme, so erhält man Ströme, die ausbleiben, wenn man gleiches Metall nimmt. Bei Messing-Kupfer geht der Strom vom Messing durch das Gas zum Kupfer; ersteres verhält sich also wie das Zink einer Voltaschen Kette. *W. O.*

---

52. Die spezifischen Wärmen der Metalle und die Beziehung zwischen spezifischer Wärme und Atomgewicht. Baker-Vorlesung von W. A. Tilden mit einem Anhange von J. Perry (Philos. Trans. **191,** 133—255. 1900). Es wurden

zunächst Versuche mit dem **Dampfkalorimeter** von Joly zwischen Zimmertemperatur und 100° angestellt; **Vorversuche** ergaben eine Genauigkeit der einzelnen Bestimmungen auf etwa $^{1}/_{2}\%$. **Für reines geschmolzenes Kobalt** wurde $c = 10{\cdot}10328$ im Mittel gefunden; nicht geschmolzenes Metall ergab 0·10323, also praktisch denselben Wert. Ein neues geschmolzenes Präparat ergab 0·10303.

Reines Nickel aus dem Karbonyl gab 0·10804, nach dem Umschmelzen 0·10930. Andere Proben ergaben etwas andere Zahlen; das wahrscheinlichste Mittel ist 0·10842.

Durch Multiplikation mit den Atomgewichten erhält man die Atomwärmen $Co = 6{\cdot}03$ und $Ni = 6{\cdot}31$. Die Zahlen sind erheblich verschieden, trotzdem sich die beiden Metalle im Atomgewicht und bezüglich ihrer Eigenschaften sehr nahe stehen.

Es wurden weiter folgende spezifische Wärmen bestimmt:

Gold,	gewalzt 0·03013,	geschmolzen 0·03035,
Platin,		geschmolzen 0·03147.

Auch hier kann von einer genauen Geltung des Gesetzes von Dulong und Petit keine Rede sein.

Kupfer gab 0·09232, Eisen 0·10983. Dieselbe Bemerkung.

Ferner wurde die spezifische Wärme zwischen der Temperatur des festen Kohlendioxyds (—78·4), des flüssigen Sauerstoffs (—182·5) und der Zimmertemperatur mittels des Mischungskalorimeters gemessen. Die Ergebnisse sind:

	—182·5	—78·4
Kobalt	0·0822	0·0939
Nickel	0·0838	0·0975

Der Abfall ist für Nickel grösser als für Kobalt, und die beiden Atomwärmen werden bei niedriger Temperatur gleich. Die Vermutung indessen, dass die „absoluten" Atomwärmen bei $0^{\circ} A$ für alle Elemente gleich werden, hat sich bei der Untersuchung anderer Metalle nicht bestätigt.

Im Anhange giebt J. Perry für den Einfluss der Temperatur auf die spezifische Wärme die Formel: $C_T = \dot{C}_0 \left(1 + \frac{bT^n}{C + T^n}\right)$.

W. O.

---

53. Über den Einfluss der Verdünnung, der Temperatur und anderer Umstände auf die Absorptionsspektra der Lösungen von Didym- und Erbiumsalzen von G. D. Liveing (Cambridge Philos. Trans. 18, 298—315. 1900). Da bei beiden Reihen von Salzen die Gewissheit, bezw. die Vermutung vorhanden war, dass sie Gemenge verschiedener Elemente enthielten, so wurden die zu vergleichenden Lösungen derart hergestellt, dass gleiche Mengen des aus dem Oxalat durch Glühen erhaltenen Oxyds in den betreffenden Säuren aufgelöst und nach dem Abdampfen des Säureüberschusses zu der gewünschten Konzentration gelöst wurden. Die Beobachtungen geschahen zum Teil subjektiv, zum Teil objektiv durch die Aufnahme photographischer Bilder, von denen eine grosse Anzahl in schöner Ausführung der Abhandlung beigefügt sind.

Die am Didym beobachteten Erscheinungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Die Spektra der verschiedenen Salze desselben Metalls in verdünnter Lösung sind identisch.

Chorid und Sulfat zeigen im ganzen Gebiet der untersuchten Verdünnungen gleiche Spektren. Die der sehr konzentrierten Lösungen des Nitrats und Chlorids unterscheiden sich von den anderen Salzen durch einen Schatten, der am brechbaren Ende auftritt, beim Nitrat sind ausserdem die Streifen verwaschener. Mit zunehmender Verdünnung verschwindet beides schnell.

Der Verf. findet den ersten Satz in guter Übereinstimmung mit den Forderungen der Dissociationstheorie, weniger die anderen Ergebnisse. Hierbei macht er die Annahme, dass der nicht ionisierte Teil des Salzes im Sinne dieser Theorie keine Absorption zeigen sollte, und findet damit den sehr geringen Einfluss der Verdünnung, und ebenso das Ausbleiben eines erheblichen Einflusses beim Zusatz von Säuren im Widerspruch. Hiergegen muss betont werden, dass die Dissociationstheorie über etwaige Gleichheit oder Verschiedenheit der Spektren des dissociierten und des nichtdissociierten Teils gar nichts aussagt; sie können sehr verschieden oder auch fast identisch sein. Je nachdem das eine oder andere der Fall ist, wird die Änderung des dissociierten Anteils einen grossen oder kleinen, bis verschwindenden Einfluss auf das Spektrum haben.

Dies gilt in gleicher Weise für den Einfluss der Temperatur. Bei der Erhöhung derselben wurden die Absorptionsstreifen im allgemeinen breiter und weniger bestimmt; der Einfluss war bei den verschiedenen Salzen desselben Metalls gleich und auch von der Verdünnung praktisch unabhängig.

Wurden die Lösungen mit der Säure ihres Salzes versetzt, so waren die Einflüsse nicht gross, wenn auch merklich. Der Schatten im brechbareren Teil wurde deutlicher (er rührt also sehr wahrscheinlich vom nicht dissociierten Anteil her), und die bei konzentrierter Nitratlösung auftretende Verwaschung der Streifen konnte auch durch Salpetersäure in verdünnterer Lösung hervorgerufen werden. Diese Wirkungen sind beim Erbium deutlicher als beim Didym, aber bei beiden vorhanden.

Viel grössere Unterschiede konnten hervorgerufen werden, wenn statt des Wassers andere Lösungsmittel benutzt wurden, wie Alkohol, Essigsäure und Glycerin. Die verschiedenen Streifen wurden verschoben, einige verschwanden ganz, und das allgemeine Bild änderte sich. Dasselbe gilt für den Vergleich von Didymglas mit der Lösung.

Der Verf. sucht sich von den Erscheinungen durch Überlegungen über die möglichen molekularen Schwingungen Rechenschaft zu geben, doch kommt er nicht zu einfachen Ergebnissen. Gegen die Forderungen der Dissociationstheorie bestehen, wie nochmals hervorgehoben werden mag, thatsächlich keine Widersprüche, und die nachgewiesene Identität der Absorptionsspektra verdünnter Lösungen ist sogar eine sehr erwünschte und wertvolle Bestätigung eines ihrer wichtigsten Schlüsse. *W. O.*

---

54. Über die Löslichkeit einiger Salze in Wasser von R. Dietz, R. Funk, J. v. Wrochem und F. Mylius (Wiss. Abh. der phys.-techn. Reichsanstalt III, 428—477. 1900). Die Ergebnisse dieser sorgfältigen und zuverlässigen Arbeiten sind in den nachstehenden Figuren niedergelegt, deren Ordinaten Temperaturen und deren Abscissen Mole wasserfreies Salz auf 100 Mole Wasser bedeuten. Sie enthalten zum Teil Verbesserungen früheren Veröffentlichungen gegenüber.

Von den mitgeteilten Einzelheiten sind insbesondere die Beobachtungen am Calciumchromat von Interesse, da sie ganz ungewöhnlich grosse Verzögerungser-

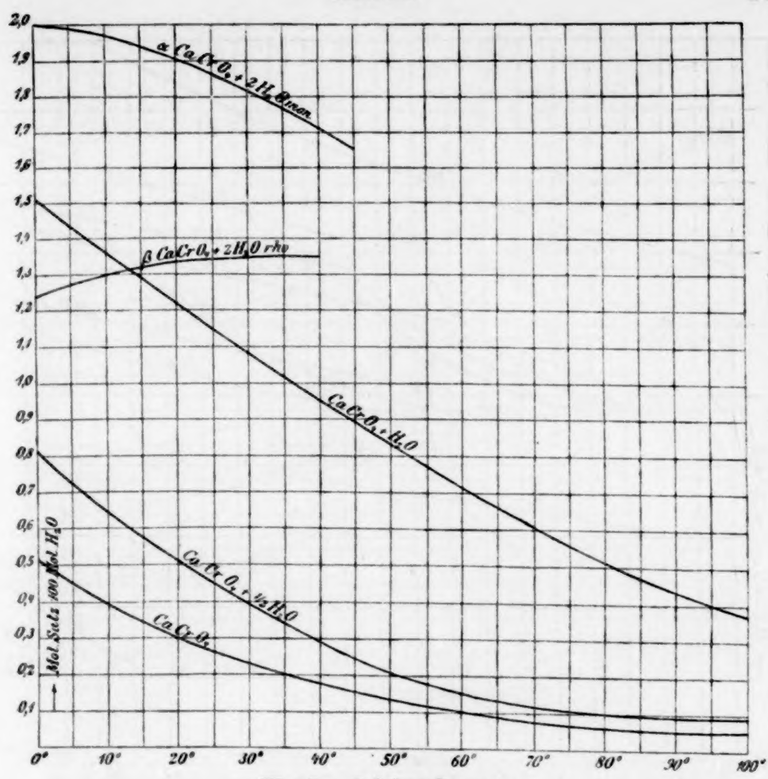


Fig. 1. *Calciumchromat.*

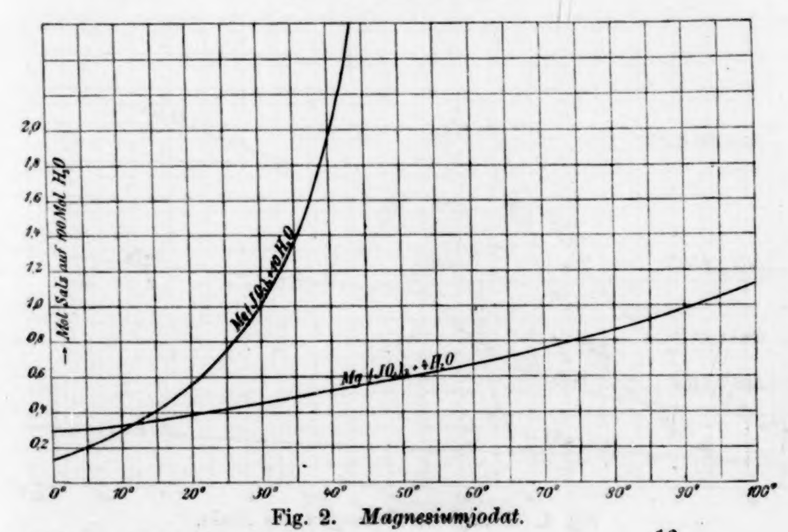


Fig. 2. *Magnesiumjodat.*

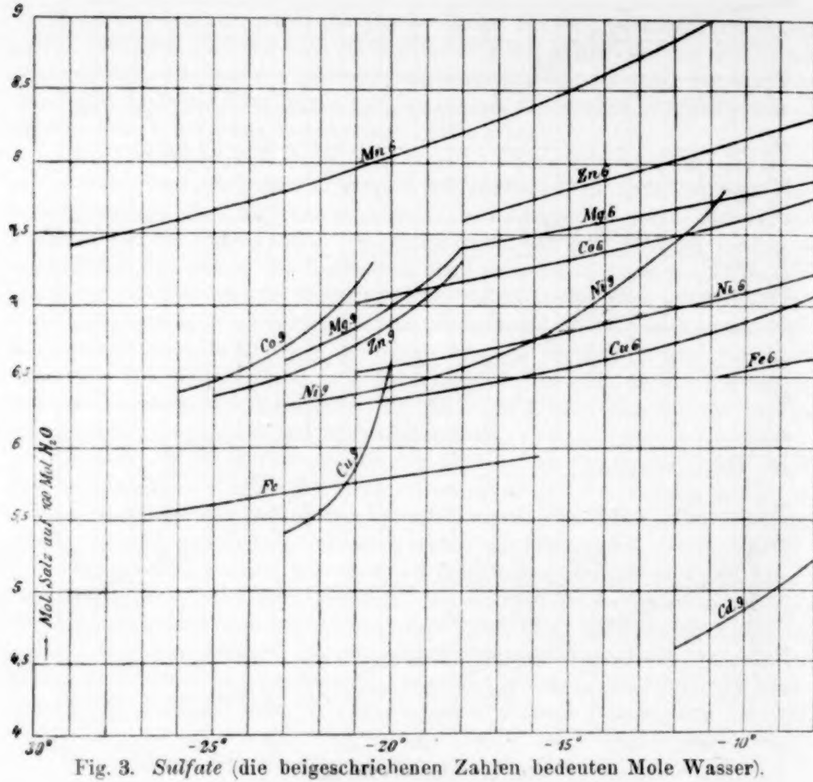


Fig. 3. *Sulfate* (die beigeschriebenen Zahlen bedeuten Mole Wasser).

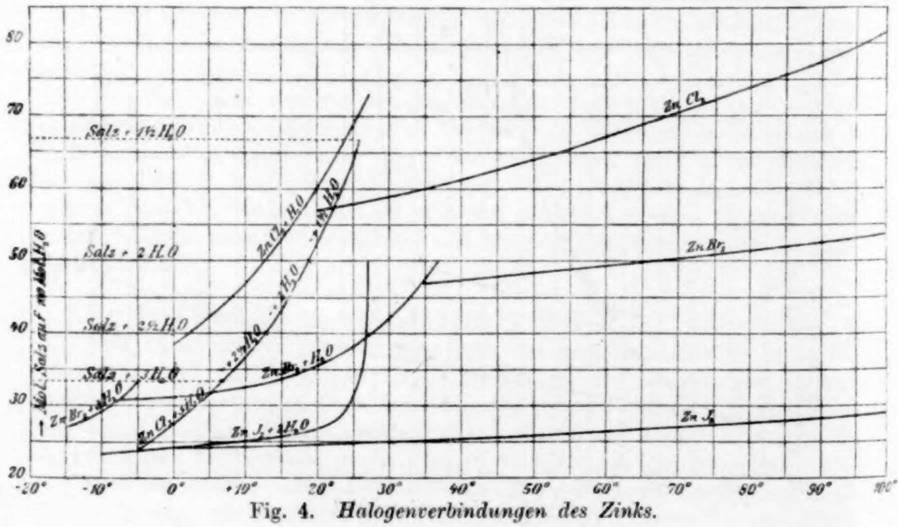


Fig. 4. ***Halogenverbindungen des Zinks.***

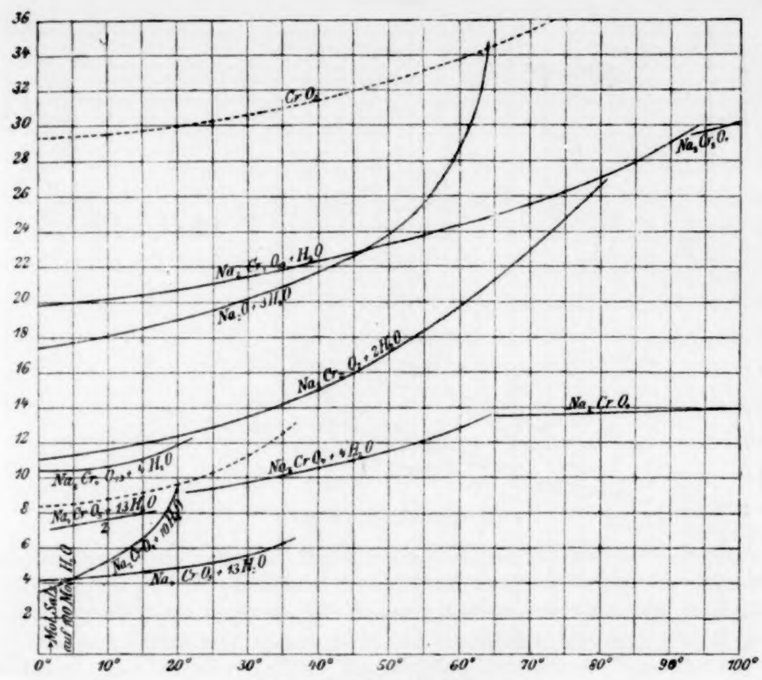


Fig. 5. *Natriumchromat.*

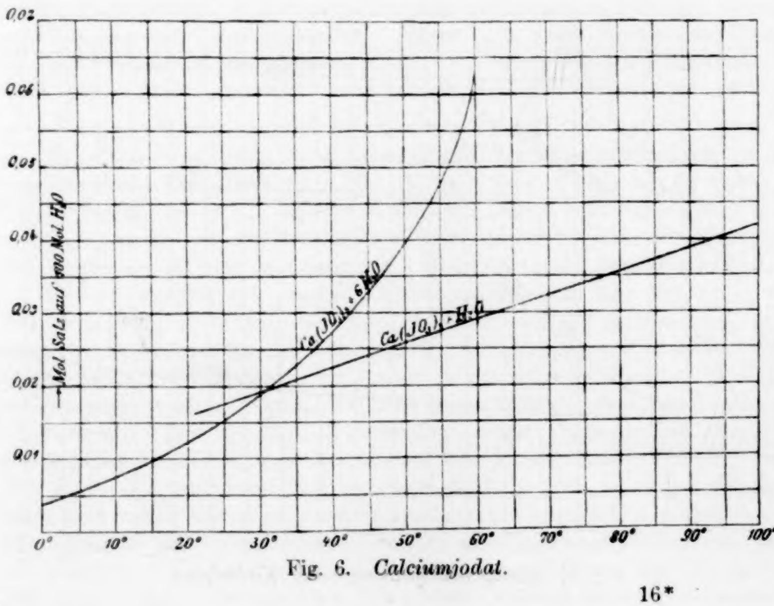


Fig. 6. *Calciumjodat.*

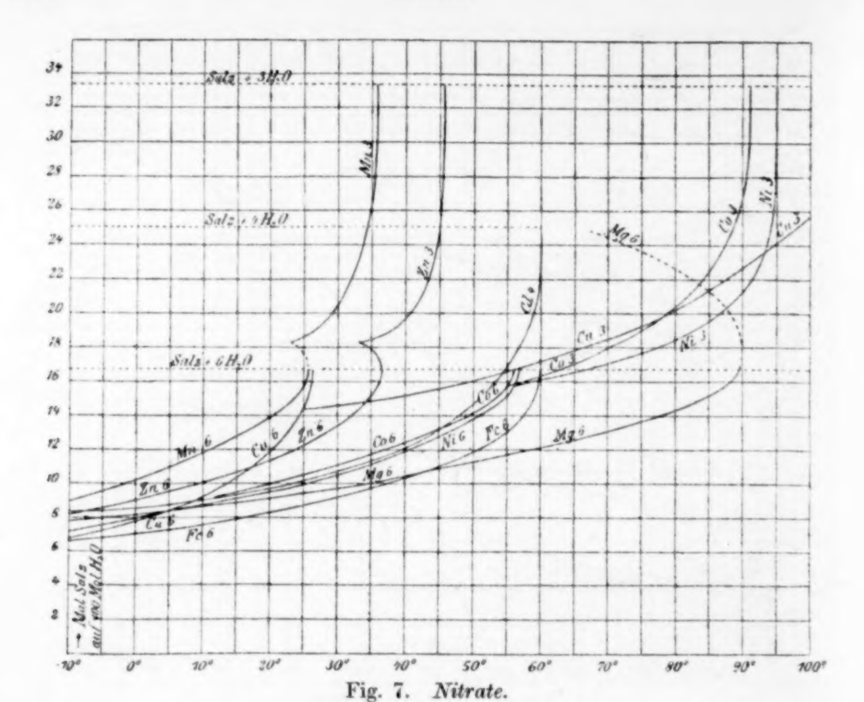


Fig. 7. *Nitrate.*

Fig. 8. *Halogenverbindungen des Kadmiums.*

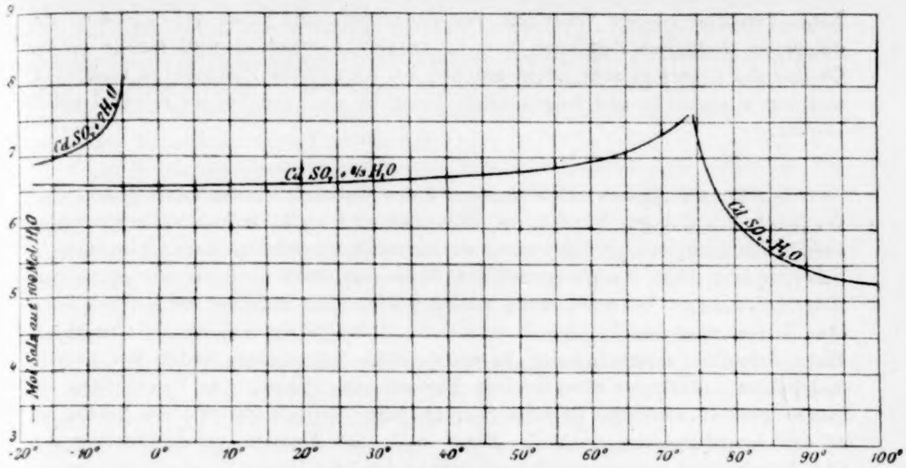


Fig. 9. *Kadmiumsulfat.*

scheinungen zeigen. Wie aus Fig. 1 ersichtlich, ist das wasserfreie Chromat das am wenigsten lösliche und daher beständigste. Indessen erfolgt die Umwandlung der anderen Formen in dieses Salz äusserst langsam, merklich erst oberhalb 36°. Unter dieser Temperatur können nicht nur übersättigte Lösungen sehr lange Zeit bestehen, ohne wasserfreies Salz abzuscheiden, sondern die Ausgleichung einer solchen Lösung mit diesem Salze, wenn es zugesetzt wird, erfordert überaus grosse Zeiten. Erzeugt man durch Erhitzen konzentrierter Lösungen auf höhere Temperatur Niederschläge, so bestehen diese zwar vorherrschend aus dem Anhydrid, enthalten aber meist etwas gebundenes Wasser, d. h. nicht umgewandelte Hydrate, und solche Präparate ergeben ganz falsche und unregelmässige Löslichkeiten.

W. O.

---

55. **Eisen und Stahl vom Standpunkte der Phasenlehre** von H. von Jüptner (Eisen und Stahl, 1900, Nr. 23—24). Es wird zunächst die grosse Bedeutung betont, welche die neuere Chemie nicht nur an sich, sondern auch bereits in den Augen der mit dem Stahlproblem beschäftigten Forscher zur Klärung der vorhandenen Verhältnisse zukommt, und eine übersichtliche Darstellung der Arbeit von Roozeboom (**34**, 437) gegeben. Hieran schliesst sich eine Erörterung einer Reihe von Punkten, in denen der Verf. eine Änderung und Verbesserung der von Roozeboom ausgesprochenen Ansichten für möglich hält, und in denen er neue Untersuchungen zur Aufklärung vorhandener Schwierigkeiten wünscht. Er schliesst mit den beachtenswerten Worten: Nachdem unsere Ansichten über Metalllegierungen und namentlich über die Eisen-Kohlenstofflegierungen durch die theoretische und physikalische Chemie eine so bedeutende Erweiterung erfahren haben, kommt jetzt wieder der experimentelle Forscher an die Reihe, um — sei es durch gründliches Studium der Kühlungskurven, Dilatationserscheinungen u. s. w., sei es durch Anwendung der auf diesem Gebiete sicher noch vervollkommnungsfähigen chemischen und mikroskopischen Untersuchung — zur genaueren Fixierung der Umwandlungspunkte ein möglichst reichhaltiges und präzises Zahlenmaterial herbeizuschaffen.

Diese Versuche müssen vor allem deshalb oftmals und unter verschiedenen Bedingungen bezüglich Zeitdauer u. s. w. ausgeführt werden, weil gerade in der Chemie des Eisens es sehr leicht möglich ist, metastabile Zustände zu verkennen, und nur wiederholte und langdauernde Versuche ein zuverlässiges Resultat geben können. *W. O.*

---

56. Chemotropische Bewegungen eines Quecksilbertropfens von J. Bernstein (Archiv f. d. ges. Physiol. **80**, 628—637. 1900). Die bekannte Verminderung der Oberflächenspannung eines unter verdünnter Schwefelsäure befindlichen Quecksilbertropfens beim Zusatz von Kaliumdichromat lässt sich zur Erzeugung von Kriechbewegungen benutzen, wenn man das Dichromat einseitig herantreten lässt, etwa indem man den Tropfen in eine weite Röhre bringt und das Salz an einem Ende derselben oder einfacher in einer Schale mit ebenem Boden bei unsymmetrischem Aufbringen eines kleinen Krystalls des Salzes. Die Bewegungen erinnern sehr an amöboide Bewegungen, und der Verf. ist geneigt, im Anschlusse an ältere Auffassungen auch die Bewegungen der Amöben auf Änderungen der Oberflächenspannung zurückzuführen, was in der That keinen Einwendungen unterliegen dürfte.

Schliesslich werden einige Formeln angesetzt, um den Betrag der entstehenden Kräfte zu berechnen, doch führen diese nicht zu einer zahlenmässigen Auswertung.

Ähnliche Erscheinungen sind früher vielfach studiert worden; neuerlich hat wieder K. Schaum (Sitzungsber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturw. Marburg, Juni 1899) eine Anzahl derselben beschrieben. *W. O.*

---

57. Das Chloroglobin von M. Tswett (Botan. Centralbl. **21**, Nr. 3. 1900). Durch mikrochemische Reaktionen macht der Verf. wahrscheinlich, dass der assimilierende Stoff der Pflanzen ein eiweissähnlicher Stoff ist, von dem der grüne und der gelbe Farbstoff, das Chlorophyll und das Carotin Bestandteile neben einem ungefärbten Anteil sind, welch letzterem er den Namen Hypochlorin zur Erinnerung an Pringsheim zu geben vorschlägt. Die Verbindung hat gewisse Eigenschaften der Eiweissstoffe, löst sich aber in starkem Alkohol, in Chloroform und Äther. Es wird vorgeschlagen, diese Verbindung Chloroglobin zu nennen. *W. O.*

---

58. Die Veränderlichkeit der chemischen Arten von G. Le Bon (Révue scientif. **14**, 769—780. 1900). Der Verf. vertritt die Ansicht, dass die Unveränderlichkeit der chemischen Arten ebenso wenig besteht, wie die der Pflanzen und Tiere. Als Belege hierfür führt er eine Anzahl Erscheinungen an, bei denen durch die Anwesenheit sehr geringer Mengen fremder Stoffe sich die Reaktionen bedeutend ändern. Wenn man in Quecksilber eine Spur Magnesium auflöst, so oxydiert es sich an der Luft zu einem schwarzen Pulver, welches die Dicke von einem cm erreichen kann. Leider ist es nicht analysiert worden. Mit Wasser entwickelt solches Quecksilber Wasserstoff. Ebenso erlangt das Magnesium, wenn man es amalgamiert hat, die Eigenschaft, das Wasser in der Kälte zu zersetzen und sich an der Luft schnell zu oxydieren. Beim Aluminium sind ähnliche Eigenschaften schon seit längerer Zeit bekannt. Eine Form des Versuches besteht

darin, dass man in ein Glas mit destilliertem Wasser etwas Quecksilber bringt und ein nach unten spitzes Aluminiumblech so anbringt, dass die Spitze eben in das Quecksilber taucht. Nach einigen Stunden beginnt das Aluminium eine sichtbare Wasserzersetzung. Unter gleichen Umständen, oder indem man der Lösung ganz geringe Spuren Quecksilberchlorid zusetzt, kann man das Aluminium durch verdünnte Essigsäure angreifbar machen.

Die Erklärung dieser Erscheinungen liegt, wie bekannt, in der Bildung, bez. Zerstörung einer schützenden Oxydschicht, die sich sehr schnell über den Metallen bildet, und die am flüssigen Amalgam nicht entstehen kann. Bieten somit die Versuche nicht den Beweis der aufgestellten These, so verdienen sie doch Berücksichtigung, wenn auch nur als lehrreiche Vorlesungsversuche. *W. O.*

---

59. Über die Phosphorescenz anorganischer chemischer Präparate von E. Goldstein (Sitzungsber. Berl. Ak. **38**, 818—828. 1900). Wenn verschiedene Stoffe durch Kathodenstrahlen zum Leuchten gebracht werden, so lässt sich die Erscheinung in zwei Anteile zerlegen. Der erste tritt im Augenblicke der Bestrahlung ein, der andere bedingt ein Nachleuchten. Man kann beide sondern, wenn man die zu prüfende Substanz durch einen Raum fallen lässt, den ein begrenztes Bündel Kathodenstrahlen durchsetzt; an der Auftreffstelle erscheint das momentane Licht, das andere bildet einen Lichtschweif, dessen Länge von der Dauer des Nachleuchtens abhängt.

Nun zeigt sich, dass die meisten Verbindungen der Metalle mit farblosen Oxyden und Salzen (mit Einschluss des Kadmiums) ein blauweisses Momentanlicht geben. Der Lichtschweif ist ihnen nicht eigen, sondern wird durch Spuren von Verunreinigungen durch farbige Schwermetalle hervorgerufen, wie dies für die gewöhnliche Phosphorescenz bereits bekannt ist. Für sich zeigen manche dieser wirksamen Zusätze gar kein Leuchten. Der Verf. nimmt an, dass diese Zusätze im Zustande fester Lösungen vorhanden seien; indem er ferner annimmt, dass die Phosphorescenz durch Ionen veranlasst ist, und für diese kleinen Mengen erhebliche oder vollständige Dissociation voraussetzt, gelangt er zu einer hypothetischen Erklärung der Erscheinungen. Insbesondere führt er das Konstantwerden des Leuchtens bereits nach sehr kleinen Mengen darauf zurück, dass die Sättigung der festen Lösung alsdann bereits erreicht ist.

Ganz ähnliche Phosphorescenzerscheinungen erhält man ohne weitgehende Vakua, wenn man die feuchten Substanzen der ersten Gruppe mit ihren Verunreinigungen in einer Röhre erhitzt, in welcher die Luft mässig (auf 10 cm oder so) verdünnt ist, und Entladungen durchgehen lässt. Auf solche Weise wird z. B. käufliches Calciumsulfat intensiv grün leuchtend. Das Leuchten hört auf, wenn die Substanz abgekühlt wird, und ebenso, nachdem sie ganz entwässert ist. Die Leuchtfarbe ist meist dieselbe, ein gelbliches Grün, wenn die Stoffe rein sind; Verunreinigungen bedingen grosse Änderungen. Als Ursache sieht der Verf. sehr kurze ultraviolette Strahlen an, für deren Entstehung der Wasserdampf wirksam ist. Vielleicht ist auch das vorhandene Wasser der leuchtende Stoff. *W. O.*

---

60. Zur Theorie der Färbung von P. D. Zacharias (Révue gén. des Matières colorantes **4**, 307—308. 1900). Es wird mit Recht darauf hingewiesen,

dass die meisten bisherigen Theorien der Färbung stillschweigend von der Voraussetzung aus aufgestellt worden sind, dass alle Färbungsvorgänge gleichartig seien, und daher durch ein einziges Prinzip zu erklären seien. Der Verf. weist auf die Unwissenschaftlichkeit einer solchen unbewiesenen Annahme hin und verlangt im Gegenteil, dass die verschiedenen Vorgänge, die bei diesem verwickelten Prozess beteiligt sind, einzeln untersucht und selbständig behandelt werden sollen.

W. O.

---

61. **Chemische Vorgänge im elektrostatischen Felde** von R. Schenk (Sitzungsber. der Ges. z. B. Ref. d. ges. Naturw. Marburg 1899, 143—150). Nach bekannten Prinzipien legt der Verf. dar, dass Zustandsänderungen, welche mit einer Änderuug der Dielektrizitätskonstante verbunden sind, im elektrostatischen Felde anders verlaufen müssen, als sonst, der Änderung der Energieverhältnisse entsprechend. Eine Überschlagsrechnung bezüglich der Änderung des Schmelzpunktes ergiebt allerdings, dass diese schwerlich experimentell zugänglich sein wird, doch hofft der Verf., andere Vorgänge zu finden, die den Nachweis einer solchen Beeinflussung gestatten werden. *W. O.*

---

62. **Die Wiederbelebung der organischen Chemie** von H. N. Stokes (Science 12, 537—556. 1900). Der Verf. wendet sich gegen die Ansicht, als seien die Gebiete der organischen Chemie im wesentlichen erschöpft, und als könnten wissenschaftlich erhebliche Fortschritte hier nicht mehr in nächster Zeit erwartet werden. Vielmehr sieht er in den Problemen der Stereochemie, der Tautomerie, der Katalyse und anderen noch reichlich strömende Quellen wissenschaftlicher Ergebnisse. Um diese zu erlangen, dürfe man allerdings nicht in dem alten Fehler der „formula-worship" verbleiben, sondern müsse die Augen offen für alles halten, was in den angrenzenden Wissenschaften erhebliches geleistet wird.

W. O.

---

63. **Absorptionsspektra und chemische Konstitution organischer Verbindungen** von W. N. Hartley, J. J. Dobbie und F. R. Japp (Report. Brit. Assoc. 1899, 43 S.). Der Bericht giebt eine nützliche Zusammenstellung der älteren und neueren Arbeiten auf dem fraglichen Gebiete und bildet somit eine sehr schätzbare Grundlage für die fernere wissenschaftliche Bearbeitung desselben.

W. O.

---

64. **Über die Flockung in trüben Flüssigkeiten** von W. Spring (Bull. Acad. Roy. de Belgique 1900, 483—520). Es werden zuerst zwei Arten von freiwillig sich nicht klärenden Trübungen unterschieden: solche, die einen körnigen Rückstand beim Austrocknen lassen, und solche, bei denen der Rückstand firnisartig ist; letzteren wird ein grösserer Zusammenhang der Teilchen auch innerhalb der Flüssigkeit zugeschrieben. Der Verf. hat Versuche mit einer Flüssigkeit letzterer Art angestellt, indem er 0·4 g Mastix in 10 ccm Alkohol gelöst und die Lösung langsam in 1 Liter reines Wasser gegossen hat. Die filtrierte Flüssigkeit verhält sich gegen Elektrolyte ganz wie eine kolloidale Lösung; die Fällung ist aber nicht nur von der Konzentration des Elektrolyts, sondern auch von der der

Trübung abhängig; so wird die angegebene Lösung von 0·5% *KCl* gefällt, nicht aber die auf die Hälfte verdünnte Mastixsuspension.

Die Versuche wurden zuerst in der Weise angestellt, dass unter die Mastixflüssigkeit konzentrierte Lösungen der zu untersuchenden Elektrolyte geschichtet wurden; dann schritt die Klärung von unten nach oben fort. Eine Beziehung zum Diffusionskoëffizienten liess sich nicht wahrnehmen, wohl aber in gewissen Fällen eine chemische Wechselwirkung. So war über Kupfersulfat die Klärung 11·5 cm hoch, während die blaue Färbung bereits bei 7 cm nicht mehr vorhanden war. Eine oberhalb dieser Stelle herausgenommene Probe der Lösung ergab die Anwesenheit von Schwefelsäure, dagegen die Abwesenheit von Kupferion. Der entstandene Niederschlag enthielt dagegen Kupfer. Ebenso enthielten die durch Aluminium-, Eisen- und Magnesiumsalze erzeugten Niederschläge nach dem Auswaschen die betreffenden Metalle. Niederschläge, die durch einfaches Vermischen der Mastixflüssigkeit mit den Salzlösungen hergestellt worden waren, enthielten keine derartigen Rückstände.

Als die verschiedenen Lösungen mittels eines durchgesendeten Lichtkegels auf ihre optische Reinheit untersucht wurden, ergab sich, dass sie um so stärker flocken, je mehr sie das Licht diffundieren.

Was den Einfluss der Brownschen Bewegung anlangt, so sieht man an Gummigutti, welches diese Bewegung sehr gut zeigt, dass die Teilchen beim Aufeinandertreffen voneinander abprallen. Lässt man nun die Lösung eines Elektrolyts dazufliessen, so findet dies Abprallen nicht mehr statt; die Teilchen verkleben und hören auf, sich zu bewegen.

Der Einfluss der Elektrizität zeigt sich nur, wenn ein Strom durch die Flüssigkeit geht. Statische Felder, Büschelentladungen, Röntgenstrahlen, Wechselströme eines Induktoriums waren auf alle untersuchten Kolloidflüssigkeiten ohne Wirkung. Über die Bewegung verschiedener Kolloide mit dem Strome oder gegen ihn wird eine Tabelle gegeben.

Bei der Untersuchung verschiedener Elektrolyte wurde als Zeichen der Einwirkung nicht die zur Bildung eines Niederschlags benutzt, sondern das an der Farbänderung der Flüssigkeit ersichtliche Entstehen von Flocken. Durch eine Reihe von Versuchen gelangt der Verf. zu folgenden Schlüssen: Elektrolyte von gleicher Leitfähigkeit, aber mit verschiedenen Anionen und Kationen haben einen sehr verschiedenen Einfluss. Elektrolyte mit gleichem Kation und verschiedem Anion trüben in annähernd gleichen Zeiten; Lösungen mit gleichem Anion und verschiedenem Kation wirken in derselben Ordnung wie die Geschwindigkeit der Kationen. Der Verf. gründet hierauf eine mechanische Hypothese dieser Wirkung, indessen hat er selbst bereits experimentelle Widersprüche gefunden, indem die Lithiumsalze eine Ausnahme bilden. *W. O.*

---

65. Elektromotorische Kraft und optische Konstanten des Chroms von F. J. Micheli (Arch. sc. phys. nat. **10**, 122—132. 1900). Falls die Passivitätserscheinungen beim Eisen und Chrom von der Bildung einer Haut eines fremden Stoffes (Oxyd oder dergl.) abhängen, so muss es, wie der Verf. durch eine Überschlagsrechnung zeigt, möglich sein, die Anwesenheit einer solchen Schicht durch die Änderung der optischen Reflexionskonstanten nachzuweisen. Beim aktiven und passiven Eisen wurden die beiden massgebenden Winkel (Drude, Wied. Ann. **39**,

481) gleich $\varphi = 74°42'$, $\psi = 27°50'$ und $\varphi = 69°20'$ und $\psi = 28°54'$ gefunden. Da insbesondere der Winkel φ von der Reinheit der Metalloberfläche abhängt, so ergiebt sich eine messbare Oberflächenschicht von etwa $^1/_{30}$ der Wellenlänge.

Als aber entsprechende Messungen an einem Spiegel von Chrom vorgenommen wurden, dessen aktiver, bez. passiver Zustand durch die Messung seiner elektromotorischen Kraft festgestellt wurde, ergaben sich in beiden Fällen gleiche Werte für die Reflexionskonstanten, so dass in diesem Falle die Annahme eines fremden Überzuges unzulässig erscheint.

Indessen verhielt sich das vom Verf. benutzte Chrom wesentlich anders, als das von Hittorf untersuchte, denn es wurde nicht durch Liegen an der Luft passiv, sondern aktiv. Weitere Versuche über diese Frage erscheinen darnach wünschenswert. *W. O.*

---

66. Über Platinkatalyse. Beobachtungen an Gasketten von R. Höber (Arch. f. d. ges. Physiol. **82**, 631—640. 1900). Es wurde gefunden, dass die elektromotorische Kraft von Gasketten mit Sauerstoff stark vermindert wird, wenn an die Sauerstoffelektrode aus platiniertem Platin Cyankalium oder Hydroxylaminchlorhydrid gebracht werden. Der Verf. macht auf Analogie dieser Erscheinungen mit den von Bredig und Müller v. Berneck beobachteten aufmerksam. *W. O.*

---

67. Über den Einfluss des Eisengehalts auf die Modifikationsänderung des Boracits von F. Rinne (Neues Jahrb. f. Miner. 1900, II, 108—116). Der eisenhaltige Boracit ändert seine graugrüne Farbe beim Erhitzen stetig in ein tiefes Blaugrün. Die heteromorphe Umwandlung, welche sich am reinen Boracit bei 265° vollzieht, tritt am eisenhaltigen erst bei 285°, also 20° höher ein. Auch wird hierbei der Boracit nicht vollständig isotrop, sondern er behält schwache Reste von Doppelbrechung, deren Orientierung eingehend beschrieben wird. Der Verf. nimmt an, dass der beigemischte Eisenboracit gar nicht umgewandelt werde, und dass der Rückstand an Doppelbrechung von diesem herrühre. *W. O.*

---

68. Über Beziehungen zwischen Konstitution und Reaktionsfähigkeit von R. Wegscheider (Österr. Chemiker-Zeitung 1901, Nr. 1). Auf Grund der Lehren der allgemeinen Chemie wird eine sehr beachtenswerte und gründliche Kritik der Schlüsse durchgeführt, deren man sich bisher meist bedient hat, um aus der „Reaktionsfähigkeit“ eines gegebenen Stoffes seine Konstitution abzuleiten. Der lesenswerte Aufsatz gestattet keinen Auszug. *W. O.*

---

69. Bemerkungen über die molekulare Giftigkeit einiger Alkohole von L. Errera (Bull. Soc. des sc. med. et nat. de Bruxelles 1900, 18—31). Der Verf. diskutiert eine Reihe von Versuchen, die A. J. J. Vandervelde über die Giftigkeit der Fettalkohole angestellt hat. Das Verfahren bestand darin, dass er Zellen aus der inneren Schale der „Braunschweiger roten Zwiebel“ mit einer unschädlichen Lösung behandelte, in welcher der Zellinhalt Plasmolyse erfuhr. Dann wurde der Alkohol zugesetzt, bis das Protoplasma getötet war und die charakteristischen Änderungen erkennen liess. Aus den mitgeteilten und nicht sehr zweck-

mässig bearbeiteten Versuchen zieht der Verf. den Schluss, dass die molekulare Giftigkeit der Alkohole sehr schnell mit steigendem Molekulargewicht zunimmt, und dass sie sich durch ein Produkt ausdrücken lässt, in welchem für CH_3 der Faktor 1, für CH_2 2·25 und für CH 3·75 gesetzt wird. Es handelt sich hier also nicht um eine additive, sondern multiplikative Eigenschaft. *W. O.*

---

70. Vergleichende Untersuchungen über den osmotischen Druck im mütterlichen und kindlichen Blute von Krönig und Füth (Monatsschr. f. Geburtshilfe **13,** 1—35. 1901). Entgegen den Behauptungen früherer Beobachter über Verschiedenheiten des osmotischen Druckes im Blute bei Mutter und Kind und über Änderungen des Gefrierpunktes von Blut durch Gefrieren und Wiederauftauen haben die Verff. in sorgfältiger Arbeit festgestellt, dass Blutplasma, Blutserum und Blutkörperchen bei einer Blutprobe alle gleiche Gefrierpunktserniedrigung zeigen. Ferner, dass durch wiederholtes Auftauen und Gefrieren die Erstarrungstemperatur nicht geändert wird, und dass das mütterliche und kindliche Blut am Ende der Austreibungsperiode im osmotischen Gleichgewicht stehen. Als Mittelwert der Gefrierpunktserniedrigung solchen Blutes ergab sich —0·520.

W. O.

---

71. Über das elektrochemische Äquivalent des Kohlenstoffs von S. Skinner (Proc. Cambridge Phil. Soc. **10,** 261—267. 1900). Zwischen Kohle als Anode und Platin als Kathode wurde Kaliumpermanganat elektrolysiert. Es ergab sich, dass dabei an der Anode wesentlich Kohlendioxyd entwickelt wird, dessen Volum dem des durch den gleichen Strom entwickelten Sauerstoffs nahe gleich ist. Ein Teil des Sauerstoffs geht indessen in Kohlenoxyd über, und ein ganz geringer Rest entweicht als solcher. Das Kohlenoxyd betrug zwischen 14 und 23 %; seine Menge nimmt mit steigender Stromdichte zu. Das Permanganat bleibt unverändert. Der Verf. nimmt an, dass sich an der Anode eine Verbindung $C(MnO_4)_4$ intermediär bildet, die sofort mit dem Wasser in Kohlenoxyd und Übermangansäure zerfällt.

W. O.

---

72. Magnetismus und Atomgewicht von L. Errera (Bull. Acad. Roy. de Belgique 1900, 152—161). Der Verf. erwähnt, dass er bereits 1878 in einem der Belgischen Akademie übergebenen versiegelten Schreiben den Satz aufgestellt hat, dass der Magnetismus der chemischen Elemente eine periodische Funktion ihrer Atomgewichte sei. Inzwischen sind derartige Beziehungen von verschiedenen Seiten entwickelt worden, und man hat insbesondere den Magnetismus mit dem Atomvolum in engere Beziehung bringen wollen. Da beide Funktionen des Atomgewichts sind, so müssen sie natürlich auch in gegenseitiger Beziehung stehen; doch legt der Verf. dar, dass durch die Beziehung auf das Atomvolum Vereinfachungen sich nicht erlangen lassen. Den Schluss bildet eine möglichst vollständige Tabelle über den Magnetismus der Elemente. *W. O.*

---

73. Einige Versuche über die Bildung des marinen Anhydrits von H. Vater (Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1900, 269—294). Nach einer geschichtlichen Darstellung der älteren Untersuchungen und Ansichten in der Frage beschreibt der

Verf. seine eigenen Versuche, die folgendermassen angestellt wurden. Es kamen die beabsichtigten Mengen Calciumsalz und Sulfat in eine kleine und eine grosse Krystallisierschale; die erste wurde in die andere gestellt und die Lösungen mit der Flüssigkeit überschichtet, innerhalb deren die Krystallisation stattfinden sollte. Dann traten die Ionen des Gipses durch Diffusion zu einander über, und nach 4—6 Monaten war die Krystallisation beendet.

Aus nahezu gesättigter Kochsalzlösung wurde nur Gips erhalten, auch als Keime von Anhydrit hineingebracht waren. Letzterer (in klaren Spaltungsstücken) war unverändert geblieben. Dasselbe ergab sich, als dem Chlornatrium 3% Chlormagnesium, der Zusammensetzung des Meerwassers entsprechend, zugefügt wurden. Auch beim Eindunsten solcher mit Calciumsulfat gesättigter Lösungen wurde nur Gips beobachtet. Gleiches gilt für bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösungen von Magnesiumchlorid. Als aber bei 40° ein Calciumsulfatniederschlag in der gesättigten Magnesiumchloridlösung erzeugt wurde, schied sich die Verbindung $CaSO_4 . {}^1/_2 H_2O$ aus, die unter Wasser schnell in Gips überging, was Anhydrit nicht thut. Dies Verhalten blieb auch nach dem Trocknen bestehen. Auch bei 45° wurden dieselben Ausscheidungen erhalten. Zur Bildung des Anhydrits ist daher eine höhere Temperatur erforderlich.

Schliesslich wird darauf hingewiesen, dass nach vorhandenen Litteraturangaben wahrscheinlich zwei verschiedene Formen des wasserfreien Calciumsulfats bestehen, von denen sich die eine, vom Anhydrit verschiedene, leicht unter Wasser in Gips verwandelt. Ebenso besteht Wahrscheinlichkeit, dass auch noch eine rhombische unbeständige Form des Bihydrats vorhanden ist; als solche werden Krystalle angesprochen, die Brauns (N. Jahrb. f. Miner. 1894, 257) unter dem Mikroskop erhalten hat. *W. O.*

---

74. Das Spektrum des Broms. — Normalspektren einiger Elemente zur Wellenlängenbestimmung im äussersten Ultraviolett von J. M. Eder und E. Valenta (Denkschr. der Wiener Akad. **68**, 523—554. 1899). In gewohnter gewissenhafter Weise und unter Beigabe einer Anzahl ausgezeichnet schön hergestellter Tafeln haben die Verff. weitere Reihen ihrer grundlegenden Messungen mitgeteilt. Die in der zweiten Arbeit behandelten Elemente sind Kupfer, Eisen, Aluminium, Gold, Kadmium, Blei, Thallium und Antimon. *W. O.*

---

75. Über das Gleichgewicht chemischer Gebilde von P. Saurel (Thèse Bordeaux 1900, 74 S.). Die Arbeit enthält eine mathematisch glatte und sorgfältige Darstellung der bekannten Gesetze des chemischen Gleichgewichts, ohne erheblich Neues zu bringen. *W. O.*

---

76. Über die Abhängigkeit der Kapillaritätskonstanten homologer Reihen von der Temperatur und der chemischen Zusammensetzung und über die Oberflächenspannungen unterkühlter Flüssigkeiten von J. Hock (Sitzungsber. der Wien. Akad. **108**, IIa, 1516—1528. 1899). Mit dem von Jäger konstruierten Apparate wurden Messungen an den Alkoholen und Säuren der fetten Reihe vorgenommen, die zum Teil auf niedrige Temperaturen bis —50° ausgedehnt wurden. Dabei ergab sich, dass die lineare Änderung der Oberflächenspannung mit der Temperatur innerhalb der (nicht sehr engen) Fehlergrenzen der Versuche sich

überall wiederfand. Ob die Flüssigkeit oberhalb oder unterhalb des Schmelzpunktes untersucht wurde, hatte keinen Einfluss auf den Verlauf der Werte. Irgendwelche Beziehungen seiner Zahlen zu anderen Grössen hat der Verf. nicht gefunden oder aufgestellt. *W. O.*

---

77. Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Benzaldehyd von C. Pomeranz (Sitzungsber. d. Mien. Akad. **109**, IIb, 282—300. 1900). Die bekannte, schon von Wöhler und Liebig in ihrer klassischen Arbeit untersuchte Reaktion wurde in 75%igem Alkohol vorgenommen, und erwies sich, nach der Konstanz der Geschwindigkeitskoëffizienten beurteilt, als von dritter Ordnung. Dies entspricht der gewöhnlich angenommenen Reaktion $2C_6H_5.COH + NaOH = C_6H_5.CO_2Na + C_6H_5CH_2OH$, die trimolekular ist. Als indessen, um die Isoliermethode anzuwenden, der Vorgang in Gegenwart eines grossen Überschusses von Benzaldehyd durchgeführt wurde, zeigte sich die Reaktion in Bezug auf das Natriumhydroxyd als von zweiter Ordnung. Die vom Verf. zur Erklärung dieser Anomalie (die noch durch die Bestimmung der Reaktionsordnung nach dem Verfahren von van't Hoff bestätigt wurde) angestellten Betrachtungen müssen in der Abhandlung nachgewiesen werden. *W. O.*

---

78. Studien über die Aufnahme von Anilinfarben durch die lebende Zelle von E. Overton (Jahrb. f. wiss. Botanik **34**, 669—701. 1900). In einer früheren Arbeit (**32**, 166) hat der Verf. die Vermutung ausgesprochen, dass die Aufnahme von Anilinfarben durch die lebende Zelle derart erfolge, dass die durch Hydrolyse abgespaltene Farbbase die Zellhaut durchdringe. In der vorliegenden Arbeit werden Nachweise dafür erbracht, dass in vielen Fällen die nicht dissociierten Salze der Anilinfarben eindringen. Zwischen der Löslichkeit dieser Salze in Cholesterin, Lecithin, Protagon und Cerebrin, bez. ihrer Fähigkeit, durch diese Stoffe gespeichert zu werden, und ihrer Aufnahmefähigkeit durch Zellen besteht ein weitgehender Parallelismus, so dass die frühere Annahme, die Zellen seien mit einer derartigen Haut überzogen, eine weitere Stütze findet. *W. O.*

---

79. Die Dissociationskonstanten sehr schwacher Säuren von J. Walker und W. Cormack (Journ. Chem. Soc. 1900, 5—21). Über die Ergebnisse dieser wertvollen Arbeit hat bereits (**32**, 137) einer der Verf. berichtet. *W. O.*

---

80. Darstellung und Eigenschaften des festen Ammoniumcyanats von J. Walker und J. K. Wood (Journ. Chem. Soc. 1900, 21—33). Während es Liebig und Wöhler seinerzeit nicht gelungen war, das fragliche Salz vor seiner Umwandlung in Harnstoff im festen Zustande zu erhalten, haben die Verf. es auf zwei Wegen gewonnen. Einerseits durch Mischen der Lösungen von Cyansäure und Ammoniak in Äther bei —17°, andererseits durch Zusammenleiten der Bestandteile im Zustande verdünnter Gase; als Verdünnungsmittel diente Luft. Es ist ein farbloses Salz, das sich leicht im Wasser löst und die Reaktionen des Cyanations und des Ammoniumions zeigt. Beim Erhitzen schmilzt es gegen 80°, wird dann aber alsbald wieder fest, indem es sich in Harnstoff verwandelt. Dabei

werden etwa 3% des Salzes unter Entwickelung von Ammoniak anderweit zersetzt. Die Umwandlungsgeschwindigkeit des Salzes in Harnstoff ist genau die gleiche, wie mit dem in Lösung von Walker und Hambly (19, 172) hergesellten. Die Umwandlungswärme in Harnstoff wurde in einem auf 100° erwärmten Kalorimeter bestimmt und ergab sich zu 49 K.; wird dies mit der Bildungswärme des Harnstoffs 787 K. vereinigt, so folgt 738 K. für die Bildungswärme des festen Ammoniumcyanats. Ferner ergab sich die Lösungswärme des Ammoniumsalzes zu —62·3 K. und die des Harnstoffs zu 36·3 K.; daraus folgt die Umwandlungswärme in wässeriger Lösung zu 75 K., während aus der in der früheren Arbeit gemessenen Verschiebung des Gleichgewichts mit der Temperatur 50 K. berechnet waren. Der grosse Unterschied erklärt sich aus der Unsicherheit jener Berechnung.

Die Umwandlung des festen Salzes in Harnstoff folgt nicht den Gesetzen homogener Gebilde, denn die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit der Dauer des Vorganges zu, statt ab. Dies ergiebt sich aus der folgenden, bei 57° gemessenen Reihe:

Reihe:	Zeit in Stunden	1	2	5	10
	Umsatz in %	5·4	19·4	58·6	95·1

Es liegt also hier ein Verhalten vor, wie bei der Umwandlung polymorpher Formen, dass die Berührung mit der umgewandelten Phase den Vorgang beschleunigt, bez. dieser nur vorwiegend in Berührung mit der neuen Phase erfolgt, ähnlich wie die Verwitterung eines wasserhaltigen Salzes.

Ähnlich dem Ammoniumcyanat verhalten sich die Cyanate von substituierten Ammoniaken; hierüber werden einige vorläufige Beobachtungen mitgeteilt.

W. O.

---

81. Umbildung und Bewegung der Gesteine von C. R. van Hise (Bull. Geol. Soc. of America **9,** 269—328. 1898). — **Einige Grundsätze, welche für die Ablagerung der Erze massgebend sind** von C. R. van Hise (Trans. Amer. Inst. of Mining Engineers **30,** 151 S. 1900). Diese beiden Abhandlungen sind Auszüge aus einem grösseren Werk über chemische Geologie, dessen Abfassung der Verf. in Arbeit hat. Sie gestatten daher ihrerseits keinen Auszug und sind an dieser Stelle erwähnt worden, weil sie ein weiteres Beispiel für den Einfluss sind, welchen die neuere Chemie in den angrenzenden Gebieten ausübt. Der Verf. hat mit entschiedenem Erfolg versucht, die Fortschritte der allgemeinen Chemie auf die Probleme der Gesteinsbildung und -umbildung anzuwenden. Man überzeugt sich in der That, dass die Gesetze des chemischen Gleichgewichts, insbesondere zwischen Lösungen und festen Stoffen in erster Linie bestimmen, welche Vorgänge in dem wasserdurchtränkten Erdinneren stattfinden müssen, und dass hier die Schlüssel zu finden sind, welche den Zugang zu zahlreichen Geheimnissen der chemischen Geologie öffnen. Ist doch der geniale Geologe Bischoff seinerzeit einer der Frühesten in der allgemeinen Auffassung des Massenwirkungsgesetzes gewesen.

W. O.

---

82. Die Wirkung der Persulfate auf Jod von H. Marshall (Proc. Roy. Soc. Edinb. 1898/99, 388—390). Es wird mitgeteilt, dass konzentrierte Lösungen von Ammoniumpersulfat freies Jod zu Jodsäure, bez. saurem Ammoniumsulfat oxydieren können, und der Verf. spricht die Vermutung aus, dass die von Price (**26,** 474) untersuchte Reaktion zwischen Persulfaten und Jodiden durch diese mögliche Nebenreaktion beeinflusst sein könnte.

W. O.

---

83. Bemerkung über Polarisationserscheinungen bei quantitativen elektrolytischen Bestimmungen von H. Marshall (Proc. Roy. Soc. Edinb. 1898/99, 532—538). Wenn Nickel aus der gewöhnlichen Lösung (5 g Ammoniumsulfat, 5 g Ammoniak, 135 ccm Lösung, 0·006—0·007 Stromdichte) abgeschieden wird, so beginnt gegen Ende der Abscheidung, wenn der Gehalt in der Nähe von 1 mg Metall ist, ein angeschaltetes Voltmeter eine schnelle Zunahme der Spannung anzuzeigen. Dann folgt eine periodische Ab- und Zunahme und schliesslich bleibt eine um etwa 0·5 Volt höhere Spannung bestehen, als sie während der Elektrolyse gewesen war. Der Verf. schreibt dies der Bildung eines Überzugs auf dem Metall zu, dessen Entstehung dadurch begünstigt erscheint, dass das Nickel sich im komplexen Zustande gelöst befindet. Durch die Zufügung kleiner Nickelmengen zur Lösung kann die ursprüngliche Spannung wieder hergestellt werden. *W. O.*

---

84. Die Wirkung von Silbersalzen auf die Lösung von Ammoniumpersulfat von H. Marshall (Proc. Roy. Soc. Edinb. 1900, 163—168). Silbernitrat und Kaliumpersulfat wirken aufeinander unter Fällung von Silberperoxyd. Wird aber das Ammoniumsalz genommen, so wird das Ammoniak oxydiert, und es wird, wenn die Lösungen konzentriert sind und einen Überschuss von Ammoniak enthalten, durch ganz wenig Silber eine sehr schnelle Zersetzung unter Stickstoffentwickelung eingeleitet, dass die Flüssigkeit sich freiwillig bis zum Sieden erhitzt. Eine Ausscheidung von Silberperoxyd findet dabei nicht statt, doch nimmt der Verf. an, dass solches abwechselnd gebildet und reduziert wird, entsprechend der gebräuchlichen Auffassung der katalytischen Erscheinungen.

Wendet man verdünntere Lösungen an, etwa 0·4-norm., und setzt Silbernitrat auf 0·001-norm. zu, so geht bei 20° eine langsame Oxydation vor sich, die man an der Zunahme des Säuretiters verfolgen kann. Der Vorgang scheint erster Ordnung zu sein, doch wurden keine genaueren Messungen vorgenommen, da die Oxydation einen besonderen Weg zu nehmen scheint. In der Flüssigkeit wurde nämlich Salpetersäure nachgewiesen, und es scheint daher die Reaktion $8(NH_4)_2SO_4 + 6H_2O = 7(NH_4)_2SO_4 + 9H_2SO_4 + 2HNO_3$ stattgefunden zu haben. Ohne die Anwesenheit von Silber findet die Selbstzersetzung des Ammoniumpersulfats viel langsamer statt.

Auch andere oxydierende Reaktionen des Ammoniumpersulfats werden durch die Anwesenheit von Silber beschleunigt. So wurde das als Indikator verwendete Methylorange in der silberhaltigen Lösung schnell zerstört, während ohne Silber keine Bleichung gesehen wurde. Ebenso werden Chromisalze oxydiert, wenn Silbernitrat zugegen ist, während ohne dieses keine Änderung beobachtet wurde.

Der Verf. führt auf diesen Einfluss die Verschiedenheit der Angaben zurück; die sich in der Litteratur über die Anwendung des Ammoniumpersulfats als photographischer Abschwächer finden; wirksam wird die Lösung erst, nachdem sie Silber aufgenommen hat; gleichzeitig verfällt sie aber der Selbstzersetzung. (Vielleicht ist auf die gleiche Ursache auch die merkwürdige Beobachtung zurückzuführen, dass Persulfat insbesondere die starken Niederschläge von Silber im photographischen Bilde angreift und die schwachen fast unverändert lässt. An den ersteren Stellen beladet sich die Flüssigkeit bald mit Silber, während sie an den anderen silberfrei bleibt. Ist dies richtig, so sollte man eine noch stärkere Wirkung in diesem Sinne erhalten, wenn man den Abschwächer während seiner Einwirkung nicht bewegt.) *W. O.*

---

85. **Thermochemie der Kupferzinklegierungen** von T. J. Baker (Proc. Roy. Soc. Jan. 1901). Nach vergeblichen Versuchen mit anderen Reagenzien wurden die Legierungen in Lösungen von Chlorammonium und Ferrichlorid, bez. Kupferchlorid gelöst und die Wärmetönung mit der durch die freien Metalle bewirkten verglichen. Es ergab sich, dass die Legierung $CuZn_2$ ein Maximum des Unterschiedes zeigte, entsprechend einer Wärmeentwickelung von 101 K. pro Mol. Auch bei der Zusammensetzung *CuZn* scheint ein kleines Maximum zu sein. *W. O.*

---

86. **Über den zeitlichen Verlauf und das chemische Gleichgewicht der Reaktion zwischen Schwefelsäure und Alkohol** von Skubich (Apother-Zeitung 1900, Nr. 98—99). Interessant an dieser Reaktion ist der auffallend grosse und veränderliche Temperaturkoëffizient, denn der halbe Umsatz wurde erreicht bei Zimmertemperatur nach 80 Tagen, bei 40° nach 30 Stunden, bei 50° nach 7 Stunden und bei 70° nach 5 Stunden; er scheint also mit steigender Temperatur schnell abzunehmen, und eine eingehendere Untersuchung dieses merkwürdigen Falles wäre von Interesse. *W. O.*

---

87. **Über isomere Benzylidenbisacetessigsäureester** von P. Rabe (Habilitationsschrift Jena 1900, 81 S.). Die Arbeit bietet zunächst einen geschichtlichen Überblick über die Entwickelung der Frage. Aus demselben wird man mit Interesse entnehmen, dass endlich auch in weitere Kreise das Verständnis der chemischen Gleichgewichtsgesetze einzudringen beginnt, denen zufolge in den flüssigen Formen der tautomeren Verbindungen im allgemeinen Gemenge vorliegen, während die festen Formen (soweit nicht „feste Lösungen“ vorliegen, was gleichfalls mittels der neueren Hilfsmittel erkennbar ist) als einheitlich aufzufassen sind. Allerdings bleibt bei der Darstellung des Verf. der entscheidende Einfluss der neueren Chemie unberücksichtigt.

Der experimentelle Inhalt schliesst sich den mehrfach erwähnten Untersuchungen von Knorr an und bietet keine prinzipiell neuen Erscheinungen; auf ihn muss daher verwiesen werden. *W. O.*

---

88. **Esterifizierung der Abkömmlinge von β-Naphtol** von W. A. Davis (Journ. Chem. Soc. 1900, 33—45). Gemische von β-Naphtol, Schwefelsäure und Alkohol wurden bei 100° gleiche Zeiten erhitzt, worauf die Menge des entstandenen Ester ermittelt wurde. Als Alkohole wurden Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol benutzt. Die Ergebnisse, die nur bezüglich der Reihenfolge, nicht bezüglich der absoluten Werte Bedeutung haben, sind folgende. Ein Halogen, das dem Hydroxyl benachbart eintritt, beeinträchtigt die Verbindung sehr stark; die Wirkung nimmt mit steigendem Kohlenstoff des Alkohols zu. Chlor wirkt stärker als Brom, und Nitro noch viel stärker. Dies steht in auffallendem Gegensatz zu den von V. Meyer und Sudborough (21, 149) bei Benzoësäure erhaltenen Ergebnissen, wo einzelne Substituenten keine erhebliche Wirkung zeigten, und solche erst bei doppelter *o*-Substitution eintrat. Der Verf. vertieft sich in hypothetische Betrachtungen über diesen Fall, die in der Abhandlung nachgesehen werden müssen.

W. O.

Katalyse bei der Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Jodwasserstoff.

Von

Johannes Brode.

(Mit 7 Figuren im Text.)

A. Einleitung.

Die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Jodwasserstoff ist schon wiederholt Gegenstand der Forschung auf dem Gebiet der chemischen Kinetik gewesen. Bereits im Jahre 1866 haben Harcourt und Esson[1]) Versuche derart angestellt, dass sie zu abgemessenen Teilen einer Lösung von Natriumperoxyd, Schwefelsäure und Jodkalium, letzteres im Überschuss, bekannte Mengen Thiosulfat setzten und die Zeiten bestimmten, an denen die durch Stärke sichtbar gemachte Färbung freien Jods auftrat. Daraus leiteten sie das für Reaktionen erster Ordnung gültige logarithmische Gesetz ab und ermittelten, unabhängig von anderen Autoren, das Grundgesetz der chemischen Kinetik, dass die Geschwindigkeit einer Reaktion proportional der Konzentration der reagierenden Bestandteile ist.

1891 hat Magnanini[2]) den Einfluss verschiedener Säuren auf die Reaktion untersucht und gefunden, dass nicht die Geschwindigkeit

[1]) Phil. Trans. 1867, 117 (siehe auch Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2, 204). [2]) Gazz. chim. ital. 21, 476.

selbst, sondern ihre Zunahme, die Beschleunigung, proportional der Konzentration der Wasserstoffionen ist. Magnaninis Berechnung der Konstanten für eine Reaktion zweiter Ordnung ist, wie Noyes[1]) zeigte, ohne Wert, da nach Magnaninis Versuchen, die fast sämtlich nur bei einer und derselben Konzentration der reagierenden Stoffe ausgeführt waren, die Konstanten dritter Ordnung sogar besser stimmten. Noyes legte ganz allgemein dar, dass bei einer derartigen Reaktion mit Störungen, wie sie hier durch das frei gewordene Jod veranlasst werden, nur die Methode der wechselnden Konzentrationen entscheiden kann, und aus Versuchen, die Scott anstellte, konnte er mit Sicherheit schliessen, dass die Reaktion zweiter Ordnung ist.

Da die Reaktion mit Jodkaliumkleister früher und wohl auch jetzt noch zum Nachweis von Spuren von Wasserstoffperoxyd dient, in grosser Verdünnung jedoch durch ihren äusserst trägen Verlauf praktisch unbrauchbar wird, lag hier das Bedürfnis nach einem Beschleuniger vor, und ein solcher wurde auch von Schönbein[2]) im Ferrosulfat gefunden und ist seitdem vielfach verwandt worden. Jedoch ist es bei der Anwendung dieses Katalysators nötig, die Lösung, welche auf Peroxyd untersucht werden soll, zu neutralisieren, da nur unter dieser Bedingung das Eisen stark katalysiert, während es in stark saurer Lösung gänzlich versagt. Diesem Übelstande wusste Moritz Traube[3]) dadurch abzuhelfen, dass er dem Gemisch noch einen zweiten Katalysator, Kupfersulfat, hinzufügte und durch diese Kombination eine Wirkung auch in stark saurer Lösung erzielte, wie sie die Brauchbarkeit des Reagens auf Peroxyd erforderte.

Ausser diesen an der Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Jodwasserstoff selbst bekannten Verhältnissen sind nun einige[4]) nahe verwandte Reaktionen bereits gründlich erforscht. In der Reaktion zwischen Bromsäure und Jodwasserstoff ist von Ostwald[5]) die Katalyse, namentlich durch Säuren und ihre Beziehungen zur Stärke der Säure, von Magnanini[6]) der Einfluss der Säurekonzentration, von Noyes und Scott[7]) die Reaktionsordnung, von Schilow[8]) qualitative Katalyse und quantitative durch Chrom- und Molybdänsäure untersucht worden.

---

[1]) Diese Zeitschr. **18**, 118 (1895).

[2]) Verhandl. der naturwissensch. Gesellsch. in Basel: Journ. f. prakt. Chemie (1) **79**, 65 (1860). [3]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 1062 (1884).

[4]) Ein Litteraturverzeichnis über Katalyse bei Oxydationen findet sich bei Price, Diese Zeitschr. **27**, 468 (1898).

[5]) Diese Zeitschr. **2**, 127 (1888). [6]) Gazz. chim. ital. **20**, 390.

[7]) Diese Zeitschr. **18**, 126 (1895). [8]) Diese Zeitschr. **27**, 513 (1898).

Die Reaktion zwischen Persulfat und Jodwasserstoff ist von Price [1]) nach allen Richtungen hin erforscht. Auch die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffperoxyds ist schon öfter, in neuerer Zeit namentlich von Bredig und Müller von Berneck [2]) untersucht worden.

Es war daher interessant zu prüfen, inwieweit sich ein Parallelismus zwischen diesen nahe verwandten Reaktionen herausstellen würde, und so wurde denn auf Anregung des Herrn Dr. Bredig eine nähere Untersuchung der Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Jodwasserstoff unternommen

B. I. Qualitative Katalyse.

Die qualitative Untersuchung gestaltete sich sehr einfach in der bekannten Weise, dass Spuren der zu prüfenden Stoffe in Probiergläschen gebracht wurden, alsdann ein Gemisch von ungefähr äquivalenten Mengen Jodkalium, Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd hergestellt und davon in die verschiedenen Gläschen gegossen wurde. Ein Gläschen war stets ohne Zusatz. Aus dem Vergleich der Geschwindigkeit, mit der in den einzelnen Gläschen die Jodfärbung auftrat und intensiver wurde, konnte man mit Sicherheit schliessen, ob ein Stoff katalysierte oder nicht, sofern man sich davon überzeugt hatte, dass er in der betreffenden Konzentration für sich allein keine merklichen Mengen Jod in Freiheit setzte. Auf diese Weise sind Salze fast sämtlicher Elemente untersucht. Eine merkliche Katalyse hat sich jedoch nur bei den in Tab. 1 aufgezeichneten Stoffen gefunden. In der Tabelle bedeutet + Beschleunigung, + + starke Beschleunigung, — Verzögerung, *o* keine Wirkung. Zum Vergleich sind die bekannten Resultate [3]) der verwandten Reaktionen mit angeführt. Ein Blick auf die Tab. 1 zeigt, dass die Verhältnisse völlig verschieden sind, und man als einen generellen Oxydationskatalysator (Sauerstoffüberträger) höchstens das Eisen bezeichnen kann.

Besonders auffällig ist die Abweichung bei der Anwendung von Persulfat anstatt Peroxyd in schwefelsaurer Lösung. Muss doch nach Untersuchungen von Lowry und West [4]) ein Gleichgewicht zwischen Schwefelsäure und Peroxyd einerseits, Persulfat andererseits bestehen und sich wenigstens in stark konzentrierten Lösungen nicht allzu langsam einstellen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **27, 477** (1898). [2]) Diese Zeitschr. **31, 258** (1899).

[3]) Loc. cit. [4]) Journ. of the Chem. Soc. Juli 1900, 950. Vergl. hiermit die neueren Studien über die Carosche Säure nach Baeyer und Villiger (Ber. d. d. chem. Ges. 1900—1901).

Tabelle 1.
Qualitative Katalysatoren.

	$HBrO_3 + 6\,HJ$	$H_2S_2O_8 + 2\,HJ$	$H_2O_2 + 2\,HJ$	H_2O_2-Zersetzung in saurer Lösung
$FeSO_4$ / $Fe_2(SO_4)_3$	+ +	+ +	+ +	+ +
Fe-Komplexe	0	0	0	0
$CuSO_4$	+	+ +	+?	+?
$CdCl_2$	—		—	
H_2PtCl_6	+		+	
UO_2SO_4			+	
H_2MoO_4	+ +	0	+ +	+?
H_2WoO_4	0	0	+ +	+?
Vd-Säure	+		+ +	
$K_2Cr_2O_7$	+ +	0	+	

Ein beachtenswertes Verhalten bei der Katalyse zeigte auch die nach dem Bredigschen Verfahren hergestellte kolloide Lösung von Platin[1]). Diese katalysiert zwar die Reaktion an und für sich, durch das frei werdende Jod tritt jedoch sofort Vergiftung dieses „anorganischen Fermentes“ ein, so dass ich bei meinen Versuchen, in denen stets schon Jod frei geworden war, ehe das Reaktionsgemisch mit der Platinlösung im Reagensglas zusammentraf, keine Beschleunigung beobachten konnte.

II. Quantitative Messungen.

a. Methode und Versuchsfehler.

Sämtliche Versuche wurden, soweit nicht anders angegeben, in einer Lösung ausgeführt, die: $\frac{1}{10^3}$ KJ $\frac{1}{10^3}$ $\frac{H_2O_2}{2}$ und $\frac{1}{10^3}$ $\frac{H_2SO_4}{2}$ enthielt. Im Thermostaten von 25° waren 510 ccm, welche Jodkalium, Katalysator und Säure schon enthielten, vorgewärmt. Die Reaktion wurde alsdann durch Hinzufügen von 5 ccm normal Wasserstoffperoxyd vermittelst einer schnell auslaufenden Pipette und sofortiges Schütteln der Lösung in Gang gesetzt. Nach bestimmten Zeiten wurden 50 ccm herauspipettiert, und während die in einem Stativ befestigte Pipette in eine Porzellanschale, welche mit Stärke versetztes, kaltes Wasser (etwa 100 ccm) enthielt, ausfloss, bereits mit dem Titrieren begonnen. Die zur Messung nötige Zeit beschränkte sich auf diese Weise auf etwa eine halbe Minute. Als Titrierflüssigkeit diente ungefähr hundertstel normal Thiosulfat, dessen Titer durch Einstellung mit Kaliumbichromat stets genau bestimmt war. Die erhaltenen Zahlen sind ausnahmslos auf genau hundertstel Thiosulfat umgerechnet. Fast alle angeführten Zahlen

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1898. 951. Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 514.

sind das Mittel aus zwei nebeneinander geführten Parallelversuchen, welche stets gut übereinstimmten. Nur bei Konzentrationsfunktionen habe ich mich teilweise mit einem Versuch begnügt, eine Kontrolle für die Richtigkeit war ja hier durch das Hineinpassen in die Funktion gegeben, Versuche zu verschiedenen Zeiten mit anderen Präparaten und anderem destillierten Wasser zeigten teilweise grössere Abweichungen.

Als Beispiel dafür, wie die Messungen unter einander stimmten, mögen die an dem sehr oft wiederholten Versuch ohne Katalysator erhaltenen Zahlen dienen:

Parallelversuche am 2. Mai.

t	x_1	x_2	x
12	2·64	2·89	3·50
24	5·30	5·40	6·79
40	7·94	8·07	10·16
55	—	9·88	12·53
75	12·23	12·18	15·50
105	14·65	14·82	18·73

$\vartheta = 71$

x_1 und x_2 bedeuten die zum Titrieren direkt verbrauchten Kubikzentimeter der in diesem Fall viel zu starken ($^{1\cdot 27}/_{100}$-normal) Thiosulfatlösung nach Verlauf der Zeiten t gemessen in Minuten. x ist das Mittel von x_1 und x_2, berechnet auf hundertstel Normallösung. Als Vergleichszeit ϑ ist die Zeit gewählt, in der der Titer 15·00 erreicht war. Es war hier ungefähr $\frac{1}{3}$, genau $^{15}/_{48\cdot 5}$, der Reaktion beendet.

Für denselben Versuch ergab sich:

	ϑ
am 25. Juli:	70·0
24. August:	68·0
24. Oktober:	69·5
9. November:	71·0

Grössere Schwankungen wurden nicht beobachtet.

Um beurteilen zu können, ob die mit Katalysatoren erhaltenen Werte nicht durch zufällige, analytisch nicht mehr nachweisbare Verunreinigungen beeinflusst, ob also die Resultate reproduzierbar wären, wurden stets verschiedene Präparate oder verschiedene Umkrystallisationen desselben Präparates auf gleiche katalytische Wirkung quantitativ untersucht. Im allgemeinen war es nicht schwer, Präparate, die sich auf diese Weise als „katalytischrein“ erwiesen, zu erhalten.

Das diffuse Tageslicht hat kaum[1]) einen Einfluss auf die Geschwindig-

[1]) Durch Zusatz von Ferrocyankalium scheint die Reaktion, ebenso wie die Peroxydzersetzung (vgl. Kistiakowsky, Diese Ztschr. **35**, 431 (1900)) lichtempfindlich zu werden.

keit. Versuche in mit Stanniol umwickelten Flaschen ergaben dieselben Resultate wie solche in unverhüllten Gefässen, so dass also das diffuse Licht im Thermostaten sicherlich nicht schadet. Handversuche im direkten Sonnenlicht im Vergleich mit verdunkelten Parallelversuchen zeigten, dass die Reaktion zwischen Peroxyd und Jodwasserstoff nicht annähernd so lichtempfindlich sein kann, wie die gleiche, in der der Luftsauerstoff Oxydationsmittel ist.

Die Beschleunigungen werden nach Ostwald[1]) in folgender Weise berechnet:

„Es wird die Gleichung für den Reaktionsverlauf im allgemeinen die Form $\frac{dx}{dt} = cf(x)$ haben, deren Integral $ct = \varphi(x)$ wäre. Lässt man in einer Reihe vergleichbarer Versuche x denselben Wert haben, so hat auch $\varphi(x)$ einen konstanten Wert, und es wird:

$$c_1 t_1 = c_2 t_2 = c_3 t_3 \ldots$$

oder:

$$c_1 : c_2 : c_3 \ldots = \frac{1}{t_1} : \frac{1}{t_2} : \frac{1}{t_3} \ldots$$

Dabei ist nur die Voraussetzung gemacht, dass der Reaktionsverlauf in allen Fällen von Störungen und Nebenreaktionen in gleicher Weise beeinflusst worden ist. Diese Voraussetzung lässt sich prüfen, wenn man für x verschiedene Werte annimmt und die zugehörigen $\frac{1}{t}$ berechnet; diese müssen proportional sein."

Es sei hier voraus bemerkt, dass ich in den Versuchen der Kapitel b und c $\frac{1}{t}$ teils für $x = 15{\cdot}00$ teils für $x = 20{\cdot}00$ berechnet habe, ohne unzweideutige Abweichungen in den relativen Geschwindigkeiten dadurch konstatieren zu können. Wir können also in diesen Versuchen die gemachte Voraussetzung als erfüllt betrachten, wenn auch spätere Versuche zeigen werden, dass sonst im allgemeinen sie thatsächlich nicht erfüllt ist.

b. Reaktionsordnung und Wasserstoffioneneinfluss.

Aus den Versuchen, die Noyes und Scott über die Reaktionsordnung angestellt haben, geht mit Sicherheit hervor, dass die Geschwindigkeit direkt proportional der Konzentration des Wasserstoffperoxyds sowohl, wie der der Jodionen ist.

Da auch Wasserstoffionen bei der Reaktion verschwinden, ist zu erwarten, dass die Geschwindigkeit auch ihrer Konzentration, bezw. irgend einer Potenz derselben proportional sei, die kinetische Gleichung

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 134 (1888).

also laute:

$$\frac{dx}{dt} = k . c_{H_2O_2} c_{J'} c_{H^\cdot}{}^n \qquad \text{(I)}$$

In der That wird die Reaktion durch Zusatz fremder Säure, entsprechend deren Menge und Stärke, auch beschleunigt, jedoch ist, wie schon Magnanini betonte, nicht die Geschwindigkeit selbst, sondern nur die Beschleunigung der Konzentration der Wasserstoffionen proportional.. Noyes schreibt daher diesen einen nur katalytischen Einfluss zu, gemäss der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = (k + k' c_{H^\cdot}) c_{H_2O_2} c_{J'} \qquad \text{(II)}$$

und deutet diese eigentümlichen Verhältnisse dadurch, dass er Reaktionen in Stufen annimmt:

1. $H_2O_2 + J' = H_2O + OJ'$
2. $OJ' + 2H^\cdot + J' = H_2O + J_2$,

von denen nur die erste, an der Wasserstoffionen nicht beteiligt sind, praktisch Zeit erfordert, während das Hypojodid mit dem Jodwasserstoff sofort unter Jodentbindung reagiert[1]).

Aus dem bisher vorliegenden Material ist zwar die Richtigkeit der Formel II sehr wahrscheinlich, jedoch sind die Verhältnisse schwer zu übersehen, da Magnanini sowohl wie Scott stets freien Jodwasserstoff

---

[1]) Herr Dr. Bredig macht mich auf eine andere Erklärung für diese eigentümlichen Verhältnisse aufmerksam. Wasserstoffperoxyd ist nach Calverts Untersuchungen (Diese Zeitschr. **31**, 294. 1900) eine schwache Säure, spaltet also Wasserstoffionen ab, vielleicht in der Weise:

$$H_2O_2 = HO_2' + H^\cdot;$$

daraus ergiebt sich für das Gleichgewicht:

$$K c_{H_2O_2} = c_{HO_2'} c_{H^\cdot}.$$

Da das Peroxyd nur sehr wenig dissociiert, können wir den undissociierten Anteil gleich der überhaupt zugesetzten Menge Peroxyd setzen. Ist nun die Geschwindigkeit der Reaktion nicht der absoluten Konzentration des Peroxyds, sondern nur dem dissociierten Anteil und ausserdem der Konzentration der (auch verschwindenden) Wasserstoffionen proportional, so haben wir die kinetische Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 c_{H^\cdot} c_{HO_2'} c_{J'}$$

für:

$$c_{HO_2'} = \frac{K c_{H_2O_2}}{c_{H^\cdot}}$$

eingesetzt, ergiebt:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 c_{H^\cdot} \frac{K c_{H_2O_2}}{c_{H^\cdot}} c_{J'}$$

und für $k_1 K = k$:

$$\frac{dx}{dt} = k c_{H_2O_2} c_{J'}.$$

Ein direkter Einfluss der Wasserstoffionen fällt somit fort.

Tabelle 2.

(Säurewirkung.)

a. $\frac{1}{10^3}$ HCl

t	x
10	3·18
20	6·05
30	8·42
40	10·45
55	13·07
70	15·23
85	16·89
110	19·14

$\vartheta = 69·0$

b. $\frac{2}{10^3}$ HCl

t	x
12	4·29
24	8·02
40	11·67
55	14·53
75	17·65
100	19·84

$\vartheta = 58·0$

c. $\frac{3}{10^3}$ HCl

t	x
12	4·64
24	8·76
40	12·76
55	15·71
75	18·70

$\vartheta = 51·0$

d. $\frac{4}{10^3}$ HCl

t	x
12	5·63
24	10·12
40	14·30
55	16·99
75	20·22

$\vartheta = 44·0$

e. $\frac{5}{10^3}$ HCl

t	x
12	6·22
24	10·67
40	15·29
55	18·31
75	21·23

$\vartheta = 38·5$

f. $\frac{1}{10^3}$ $\frac{(CO_2H)_2}{2}$

t	x
12	3·18
18	4·73
24	6·24
60	13·05
72	14·60
84	15·80

$\vartheta = 75·5$

Wiederholt 74·5

g. $\frac{1}{10^3}$ $\frac{H_2SO_4}{2}$

t	x
12	3·50
24	6·74
40	10·16
55	12·66
75	15·50
105	18·75

$\vartheta = 71·0$

Wiederholt 68·0 bis 71·0.

h. $\frac{4}{10^3}$ $\frac{H_2SO_4}{2}$

t	x
12	4·86
24	8·59
42	13·58
45	13·97
54	15·55

$\vartheta = 50·5$

Wiederholt 48·0 bis 50·0.

i. $\frac{1}{10^3}$ CH_3CO_2H

t	x
12	3·13
24	5·94
55	11·69
75	14·41
100	17·01

$\vartheta = 80·0$

k. $\frac{1}{10^3}$ $CH_3CO_2H + \frac{2}{10^3}$ CH_3CO_2Na

t	x
12	3·00
24	5·98
40	9·22
55	11·57
75	14·16
95	16·37

$\vartheta = 82·5$

anwandten und dadurch eine bedeutende Menge Wasserstoffionen im Reaktionsgemisch hatten. Durch Mischung von Jodkalium mit einer schwachen Säure und Zusatz ihres Neutralsalzes ist es nun möglich, die Konzentration der Wasserstoffionen derart herabzudrücken, dass die Geschwindigkeit, wäre Formel (I) richtig, verschwindend klein werden müsste, dagegen in Formel (II) nur das additive Glied $k' c_{H^{\cdot}}$ herausfiele, und wir zur Messung der praktisch katalytisch nicht beeinflussten Reaktion gelangten. Messungen mit verschiedenen Säuren, die mehr gelegentlich als besonders zu diesem Zweck angestellt wurden, mögen daher hier im Zusammenhange angeführt werden.

In dem Auszug aus Tabelle 2 ist in Spalte IV die Leitfähigkeit der reinen Säuren angeführt, welche wenigstens in erster Annäherung ein Mass für die Konzentration der Wasserstoffionen ist. Diese ist in dem Versuch, welcher neben Essigsäure noch die doppelte Menge Neutralsalz enthielt, nahe gleich Null, wir haben hier die reine Geschwindigkeit. Spalte VI giebt uns das Verhältnis der Wasserstoffionenkonzentration zur Beschleunigung. Die Zahlen sind mit Ausnahme des Falles bei der Essigsäure — hier ist der geringen Differenz wegen der Versuchsfehler sehr gross — konstant, das heisst: den Wasserstoffionen kommt im Sinne des Formel (II) nur eine katalytische Wirkung zu, und zwar ist diese ihrer Konzentration proportional.

Auszug aus Tabelle 2.

I	II	III	IV	V	VI
$\frac{1}{10^3}$ äquiv.	ϑ	$\frac{1}{\vartheta}$	Leitfähigkeit	Beschleunigung	$\frac{IV}{V}$
$2\,NaO_2CCH_3$ / $1\,HO_2CCH_3$	82·5	121		0	
$1\,HO_2CCH_3$	80·0	125	17	4	4·25
$1\,(CO_2H)_2$	75·0	133	175	12	15·0
$1\,H_2SO_4$	70·0	143	340	22	15·5
$1\,HCl$	69·0	145	400	24	16·6
$2\,HCl$	58·0	172	790	51	15·5
$3\,HCl$	50·5	200	1179	79	15·0
$4\,HCl$	44·0	227	1560	106	15·0
$5\,HCl$	38·5	259	1950	138	14·2

Vergleichen wir die hier gefundenen Verhältnisse wieder mit den bekannten bei den Reaktionen, in denen Perschwefelsäure oder Bromsäure Oxydationsmittel sind.

Bei der Reaktion zwischen Perschwefelsäure und Jodwasserstoff, in der die Wasserstoffionen sich nicht direkt an der Reaktionsgleichung beteiligen, wird durch Säurezuschuss eine kleine Beschleunigung, die

also nur durch Katalyse verursacht sein kann, hervorgerufen, jedoch ist sie viel geringer als in unserem Fall. ϑ betrug in neutraler Lösung 104 und im $^1/_{100}$-norm. Schwefelsäure 100.

Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Bromsäure und Jodwasserstoff (nicht die Beschleunigung) ist proportional dem Quadrat der Konzentration der Wasserstoffionen. Da diese an der Reaktion direkt teilnehmen, und deren Verlauf durch die Formel:

$$\frac{dx}{dt} = k\, c_{BrO_3'} \cdot c_{J'} \cdot c_H^2$$

gegeben wird, können wir, wenn wir nicht vom Säureeinfluss absehen, sie direkt als eine Reaktion vierter Ordnung bezeichnen. Auch in diesem Falle einen Verlauf in Stufen anzunehmen, nur um dann den Wasserstoffionen eine reinkatalytische Wirkung zuschreiben zu können, wie dies Noyes[1]) gethan, erscheint doch etwas gezwungen.

c. Spezielle Katalysatoren.

1. Wirkung des Eisenions.

Wie bereits erwähnt, hat schon Schönbein gefunden, dass Ferrosulfat die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Jodwasserstoff (namentlich in neutraler Lösung) stark beschleunigt. Wie Tab. 3, 1 und Fig. 1 zeigen, bestätigen dies meine quantitativen Messungen. Ceteris paribus erwies sich die Konzentrationsfunktion als annähernd linear, jedoch ist das Anwachsen der Beschleunigung, wie im Auszug aus Tab. 3 Spalte V zeigt, grösser, als der Konzentrationszunahme des Eisens entspricht. Die Kurve steigt für grössere Säurekonzentrationen viel weniger an als für kleinere. Daher kommt es auch, dass die Kurven (Fig. 1) sich schneiden. Zusatz neuer Schwefelsäure an und für sich beschleunigt, vermindert jedoch die katalytische Wirkung des Eisensulfats, so dass wir je nach dem Verhältnis zwischen Eisen und Säure durch weiteren Säurezuschuss Verzögerung oder Beschleunigung erhalten. Während eine Vermehrung der ja an und für sich katalytisch wirkenden Wasserstoffionen die Geschwindigkeit erhöhen muss, ist der Rückgang in der Wirkung des Eisensulfats der Erhöhung der Konzentration der Sulfationen zuzuschreiben. Denn die hemmende Wirkung auf das Eisensulfat ist die gleiche (Fig. 1 u. Tab. 3, B u. C), wenn zu der $^1/_{103}$ normalen schwefelsauren Lösung statt neuer Schwefelsäure die äquivalente Menge Natriumsulfat hinzu-

[1]) Diese Zeitschr. **18**, 131 (1895) und **19**, 602 (1896).

gefügt wird. In beiden Fällen wird durch die Vermehrung der Sulfationen die elektrolytische Dissociation des Eisensulfats zurückgedrängt, und die Konzentration der Eisenionen geht zurück.

Tabelle 3.

1. Konzentrationsfunktion von Ferrosulfat.

A. $\frac{1}{103} \frac{H_2SO_4}{2}$.

a. $100 \frac{10^{-5}}{1 \cdot 03} Fe$

t	x
12	12·18
18	15·75
24	18·28
40	22·62

$\vartheta = 16 \cdot 5$

b. $80 \frac{10^{-5}}{1 \cdot 03} Fe$

t	x
12	11·37
18	14·50
24	17·04
40	21·26

$\vartheta = 19 \cdot 5$

c. $60 \frac{10^{-5}}{1 \cdot 03} Fe$

t	x
12	9·62
18	12·35
24	14·73
40	19·07

$\vartheta = 25 \cdot 0$

d. $40 \frac{10^{-5}}{1 \cdot 03} Fe$

12	7·55
18	10·24
24	12·32
30	13·93
40	16·84

$\vartheta = 33 \cdot 0$

Wiederholt 31·5

e. $20 \frac{10^{-5}}{1 \cdot 03} Fe$

12	5·88
18	8·07
30	11·32
40	13·92
55	16·78

$\vartheta = 45 \cdot 5$

Wiederholt 45·0 u. 45·0

f. $15 \frac{10^{-5}}{1 \cdot 03} Fe$

12	5·18
40	13·00
55	15·80
58	16·39

$\vartheta = 50 \cdot 0$

g. $10 \frac{10^{-5}}{1 \cdot 03} Fe$

12	5·00
24	8·65
36	11·44
40	12·32
55	14·95

$\vartheta = 55 \cdot 5$

Wiederholt 56·0

h. $5 \frac{10^{-5}}{1 \cdot 03} Fe$

12	4·00
24	7·72
40	11·30
55	13·85
70	16·13

$\vartheta = 62 \cdot 0$

Wiederholt 62·0 u. 63·0

B. $\frac{4}{103} \frac{H_2SO_4}{2}$.

a. $100 \frac{10^{-5}}{1 \cdot 03} Fe$

12	9·53
24	14·40
27	15·75

$\vartheta = 25 \cdot 5$

b. $60 \frac{10^{-5}}{1 \cdot 03} Fe$

12	7·44
24	11·95
33	14·91

$\vartheta = 33 \cdot 5$

c. $20 \frac{10^{-5}}{1 \cdot 03} Fe$

12	5·60
24	9·93
48	15·70

$\vartheta = 44 \cdot 5$

$\frac{1}{\infty} Fe \quad \vartheta = 50 \cdot 5$.

C. $\frac{1}{103}\frac{H_2SO_4}{2}+\frac{3}{103}\frac{Na_2SO_4}{2}$.

t	a. 0	b. $\frac{2}{10300}$	c. $\frac{4}{10300}$	d. $\frac{6}{10300}$	e. $\frac{10}{10300}$ Fe
8	2·40	3·20	3·83	4·53	5·87
16	4·72	5·97	6·81	7·36	9·11
24	7·19	8·20	8·98	9·70	—
32	9·01	9·96	—	11·64	13·60
40	10·65	11·55	12·61	13·32	15·42
48	11·98	13·02	14·03	—	46 16·15
60	13·88	14·40	15·70	52 15·46	17·65
72	15·25	16·30	17·35	60 16·97	—
	$\vartheta = 70·0$	$\vartheta = 64·0$	$\vartheta = 55·0$	$\vartheta = 42·0$	$\vartheta = 38·0$

(Parallelversuch ohne Na_2SO_4, $\vartheta = 68·5$.)

2. Konzentrationsfunktion von Ferrisulfat.

$\frac{1}{103}\frac{H_2SO_4}{2}$.

t	a. $\frac{1}{10300}$	b. $\frac{2}{10300}$	c. $\frac{4}{10300}$ $\frac{Fe_2(SO_4)_3}{2}$
12	5·25	6·55	8·82
24	9·04	10·40	13·42
38	10·15	14·05	16·90
43	—	15·00	18·16
53	15·00	16·80	
62	16·42		
	$\vartheta = 53·0$	$\vartheta = 43·0$	$\vartheta = 30·5$
(Für Ferrosulfat	$\vartheta = 56·0$	$\vartheta = 45·0$	$\vartheta = 31·5$)

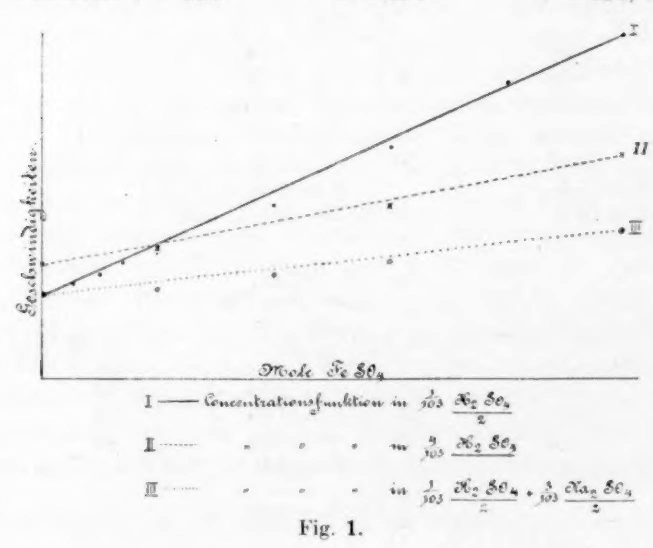


Fig. 1.

Auszug aus Tabelle 3.

I. $\frac{1}{103000} Fe$	II. ϑ	III. $\frac{1}{\vartheta}$	IV. $\frac{1}{\vartheta} - \frac{1}{\vartheta_0}$	V. $\frac{IV}{I}$
		A. $\frac{1}{10^3} \frac{H_2SO_4}{2}$.		
× 100	16·5	600	457	4·57
80	19·5	513	370	4·62
60	25·0	400	257	4·29
40	32·0	312	169	4·23
20	45·0	222	79	3·95
15	50·0	200	57	3·80
10	55·5	180	37	3·70
5	62·0	161	18	3·60
$\frac{1}{\infty}$	70·0	143	—	—
		B. $\frac{4}{10^3} \frac{H_2SO_4}{2}$.		
× 100	25·5	392	194	1·94
60	33·5	300	102	1·70
20	44·0	228	30	1·50
$\frac{1}{\infty}$	50·5	198	—	—
		c. $\frac{1}{10^3} \frac{H_2SO_4}{2} + \frac{3}{10^3} \frac{Na_2SO_4}{2}$.		
× 100	38·0	263	120	1·20
66	49·0	205	62	1·03
40	55·0	182	39	0·97
20	64·0	156	13	0·65
$\frac{1}{\infty}$	70·0	143		

2. Unterschied vom Schönbeinschen Versuch in neutraler Lösung.

Wenn von der Annahme aus, dass die Eisenionen die katalytisch wirksamen Bestandteile seien, auch die hier mitgeteilten Versuche sich ungezwungen erklären lassen, so erscheint doch der Schönbeinsche Versuch recht rätselhaft. Schönbein[1]) schreibt:

„Ich habe vorhin erwähnt, dass Wasser, welches nur $^1/_{50000}$ H_2O_2[2]) enthält, mit einem Jodkaliumkleister vermischt, beim Zufügen verdünnter Eisenvitriollösung noch sofort auf das tiefste gebläut werde. Säuert man ein solches Wasser, z. B. durch Schwefelsäure auch nur sehr schwach

[1]) Loc. cit. [2]) bedeutet 1 g Peroxyd in 50000 g Wasser.

an, so wird dasselbe, alles übrige sonst gleich, den Jodkaliumkleister nicht mehr oder nur langsam bläuen. — Es ist kaum nötig, ausdrücklich zu bemerken, dass besagtes H_2O_2haltiges Wasser, nachdem es durch ein Alkali genau neutralisiert worden, den Jodkaliumkleister wieder ebenso stark wie vorhin bläut."

Durch das Neutralisieren kann unmöglich die Dissociation des Eisensalzes grösser werden. Zu beachten ist in dem Schönbeinschen Versuch, dass er Ferrosulfat verwandte und den Katalysator nur qualitativ benutzte, ihn nur einen Augenblick wirken liess. Es ist nicht ausgeschlossen, dass wir es in neutraler Lösung mit einer ganz anderen Ursache der Katalyse zu thun haben, dass vielleicht hier das Peroxyd mit den noch nicht oxydierten Ferroionen oder den durch Oxydation frisch entstandenen Ferriionen, ehe diese durch Rückgang der Dissociation verschwunden, eine Verbindung eingeht, und dieser dann eine besonders starke katalytische Wirkung zukommt.

Da bei der Reaktion selbst Wasserstoffionen verbraucht werden, lassen sich quantitative Messungen in völlig neutraler Lösung nicht anstellen. Ich habe daher die qualitativen Versuche Schönbeins mit Spuren von Wasserstoffperoxyd wiederholt. Um durch eine $^1/_{10000}$ normale Peroxydlösung die Bläuung guter Jodkaliumstärke innerhalb weniger Minuten zu erhalten, genügten in neutraler Lösung die geringsten Mengen Ferrosulfat (die Bläuung trat noch rasch genug auf, wenn im Reaktionsgemisch ein Mol Ferrosulfat auf 1000001 kam, wogegen Molybdänsäure[1]), welche wir bei den quantitativen Messungen als einen im allgemeinen 500 mal so starken Katalysator kennen lernen werden, zur Wirkung bei dem gleichen Versuche einer Konzentration von einem Mol in 10000 l bedurfte). Zusatz grösserer Mengen Natriumsulfat (bis ca. $^1/_4$-normal) hinderten die Wirksamkeit des Reagens kaum, während wenige Tropfen Säure genügten, um selbst grössere Mengen Ferrosulfat unwirksam zu machen.

Ganz parallel mit dieser katalytischen Erscheinung geht die zuerst von Spring[2]) beobachtete Rotbraunfärbung von Eisensalzlösungen durch Peroxyd. Wie mir Versuche zeigten, tritt diese in schwefelsaurer Lösung nicht auf, während grössere Mengen Natriumsulfat ihre Intensität nur ganz unbedeutend herabdrücken. Der Stoff, von dem in diesen

---

[1]) Die katalytische Wirkung der Molybdänsäure wird durch Säurezusatz auch in diesem qualitativen Versuche durchaus nicht beeinträchtigt, so dass, will man Spuren von Peroxyd durch die Jodkaliumkleisterreaktion nachweisen, es sich empfiehlt, statt des Schönbeinschen oder Traubeschen Reagens Molybdänsäure anzuwenden. [2]) Bull. de l'Acad. royale de Belgique (3) **30**, 32 (1895).

Versuchen die Färbung herrührt, wird jedenfalls in dem Schönbeinschen Versuch auch das katalytisch wirksame Agens sein, während er bei meinen quantitativen Messungen in saurer Lösung aller Wahrscheinlichkeit nach überhaupt nicht entstehen konnte.

Für die Katalyse erwies es sich als gleichgültig, ob das Eisen (Tabelle 3, 2) als Ferri- oder Ferrosalz zugesetzt wurde, es trat nur dadurch eine Änderung ein, dass Ferriion selbst Jod frei macht, während durch Ferroion eine äquivalente Menge H_2O_2 verbraucht wurde, jedoch kam diese Änderung des Titers bei den kleinen Konzentrationen des Eisens nur wenig in Betracht.

3. Inaktivwerden der Eisenwirkung in essigsaurer und oxalsaurer Lösung.

Da nach Schönbein die Wirkung des Eisens gerade in neutraler Lösung besonders gross ist, war zu erwarten, dass bei Anwendung einer schwachen Säure anstatt der Schwefelsäure eine höhere Wirkung erzielt würde. Wie Tabelle 4 Versuch e zeigt, erhalten wir auch eine auffällig grosse Beschleunigung in essigsaurer Lösung zu Beginn des Versuches, wenn wir Ferrosulfat verwenden und die Reaktion, wie es stets geschehen, durch Hinzufügen des Peroxyds in Gang setzen. Die Beschleunigung lässt jedoch sehr bald nach, und nach ungefähr 40 Minuten verläuft der Versuch so, als enthielte er keinen Katalysator. Ebenso rasch, wie die katalytische Wirkung verschwindet, nimmt die Lösung — es lässt sich dies nach dem Austitrieren in der Porzellanschale beobachten — eine gelbliche Färbung an (basisches Ferriacetat), schliesslich wird sie trübe, und das Eisen beginnt auszufallen. Aber auch da, wo die katalytische Wirkung schon völlig aufgehört hatte, waren, wie aus der Farbe deutlich ersichtlich, noch erhebliche Eisenmengen gelöst — wahrscheinlich kolloid. — Jedenfalls katalysiert in diesem Übergangszustande das noch nicht ausgefällte Eisen nicht mehr.

Eine Wiederholung der Versuche unter denselben Bedingungen ergab dieselben Zahlen, so dass auch die Reaktion zwischen Eisensulfat und Essigsäure mit regelmässig wieder erhaltener Geschwindigkeit zu verlaufen scheint. Wie gross diese ist, lässt sich an der verhältnismässig grossen Abnahme der Geschwindigkeit der Hauptreaktion im Verhältnis zur Zeit ersehen, und wir haben hier den beachtenswerten Fall[1], dass eine zeitlich verlaufende Reaktion daran gemessen oder

[1] In ähnlicher Weise lässt sich die Reaktion, in der die Fermente absterben, messen (Tammann, Diese Zeitschr. **18**, **427**. **1895**); nur dass in den bisher unter-

Tabelle 4.

A. Eisen in essigsaurer Lösung $\frac{1}{10^3}$ CH_3CO_2H.

a. $\frac{20}{103000}$ $FeSO_4$ 2 Stunden vor }
b. „ „ } Beginn der Reaktion zugesetzt.
c. „ $\frac{Fe_2(SO_4)_3}{2}$ } ³/₄ Minuten nach }
d. Nullversuch.

a.		b.		c.		d.	
t	x	t	x	t	x	t	x
—	—	1¹/₂	0·69	1¹/₂	0·55	—	—
—	—	4	2·02	4	1·67	—	—
—	—	7	3·26	7	2·97	—	—
12	5·25	12	5·04	12	4·84	12	3·13
24	8·11	24	7·93	24	7·92	24	5·94
40	10·86	40	10·71	40	10·65	55	11·69
55	13·18	55	12·97	63	14·02	75	14·41
75	15·54	75	15·50	75	15·50	100	17·01

e. $\frac{100}{103000}$ $FeSO_4$ — zum Vergleich $\frac{40}{103000}$ $FeSO_4$ in $\frac{1}{10^3}$ $\frac{H_2SO_4}{2}$

t	x		t	x
1¹/₂	2·68	schwach gelb	—	—
7	6·50		8	5·70
10	7·73		—	—
12	8·27	stark gelb, trübe	12	7·55
24	11·09		24	12·45
40	13·11		40	16·70
64	15·48	sehr stark gelb, sehr trübe	60	20·10
70	16·12			

B. Eisen in oxalsaurer Lösung $\frac{1}{10^3}$ $\frac{(CO_2H)_2}{2}$.

a. $\frac{1}{\infty}$ Fe — b. $\frac{1}{1030}$ $\frac{Fe_2(SO_4)_3}{2}$ — c. $\frac{1}{1030}$ $FeSO_4$ (b. und c.: vor Beginn der Katalyse zur Oxalsäure gesetzt)

a.		b.		c.	
t	x	t	x	t	x
—	—	—	—	1¹/₂	1·82
6	1·55	—	—	7¹/₂	3·36
12	3·18	12	3·51	12	4·50
18	4·73	18	4·90	18	5·77
24	6·24	24	6·55	24	7·13
60	13·05	60	13·35	48	10·76
72	14·60	72	14·85	70	14·00
84	15·80				

suchten Fällen die Reaktion, in der das Ferment inaktiv wird, und die, in welcher der noch katalytisch wirksame Anteil gemessen wird, getrennt voneinander verlaufen.

wenigstens geschätzt werden kann, dass eine ihrer Komponenten eine andere gleichzeitig verlaufende Reaktion katalytisch beeinflusst. Die Abnahme der katalytischen Wirkung bei letzterer Reaktion, deren Verlauf wir messen, giebt uns ein Mass für den verschwundenen Anteil der betreffenden Komponente der anderen Reaktion. War das Eisen als Ferrisalz eine Zeit vorher zur Essigsäure gebracht, so war überhaupt keine katalytische Wirkung zu bemerken, es war bereits vorher ausgefallen, dagegen war die Wirkung die gleiche, ob unmittelbar nach Beginn der Reaktion Ferro- oder Ferrisulfat hinzugefügt wurde.

Dieses Verhalten des Eisens in essigsaurer Lösung giebt auch einen Anhaltspunkt zur Beurteilung der Frage[1]), ob bei derartigen Oxydations- und Reduktionsvorgängen das Eisen als Ferro- oder Ferriverbindung während des Verlaufes sich in Lösung befindet. Wie Tabelle 4, Versuch a und b zeigen, ist es gleichgültig, wie lange Ferrosulfat sich in der essigsauren Lösung befunden hat, Ferroion reagiert nicht mit Essigsäure, nur Ferriion. Dass nun mit dem Beginn des Versuches auch sofort die Reaktion zwischen Eisen und Essigsäure eintritt, ist ein Beweis, dass im Versuch selbst auch ursprüngliches Ferrosulfat sofort in Ferrisulfat übergegangen ist. Thatsächlich erscheint überhaupt die Existenz von Ferroverbindung neben Wasserstoffperoxyd kaum möglich, da sie auch in stark verdünnten Lösungen, wie ein Handversuch zeigte, sofort oxydiert wird. Die Reduktion von Ferrisalz durch Jodwasserstoff erfolgt nach Versuchen von Seubert[2]) und Meyerhoffer[3]) wesentlich langsamer und nur bis zu einem bestimmten Gleichgewicht.

Dasselbe Resultat ergiebt sich aus Versuchen in oxalsaurer Lösung. Oxalsäure bildet mit Ferriionen Komplexe, welche der Lösung eine grüne Farbe erteilen. Derartige Komplexe katalysieren, wie qualitativ gefunden und durch Tabelle 4 B. quantitativ bestätigt ist, nicht. Wurde Ferrosalz zur Katalyse verwandt, so konnte eine weitgehende Komplexbildung erst nach der Oxydation eintreten, und alsdann musste die katalytische Wirkung versagen. Wie Versuch c, Tabelle 4 B. zeigt, scheint auch hier die Komplexbildung Zeit zu erfordern; das Eisen katalysiert anfangs, während die gleiche Menge Ferrisalz, Versuch b, die schon einige Zeit mit der Oxalsäure in Berührung gestanden, gleich zu Beginn keine Wirkung zeigte. Es ist interessant zu sehen, dass Versuch c anfangs rascher geht als b, nun aber werden durch die

[1]) Ostwald, Diese Zeitschr. **2**, 140 (1888).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **5**, 334 u. 411; **7**, 137 u. 393; **9**, 212.

[3]) Diese Zeitschr. **2**, 585 (1888).

Oxydation des Ferrosalzes 10% des ursprünglich vorhandenen Peroxyds verbraucht; sobald nach Vollendung der Komplexbildung die katalytische Wirkung aufgehört hat, muss b rascher verlaufen als c. In der That holt b c wieder ein.

In der von Price[1]) untersuchten Reaktion mit Perschwefelsäure ist der Einfluss von Säurezuschuss auf die Eisenkatalyse scheinbar gerade umgekehrt. Leider liegen hier nur zwei Versuche vor, der eine in neutraler Lösung, der andere in hundertstel normaler Schwefelsäure. In letzterem erwies sich die Geschwindigkeit grösser, jedoch begann bei dem Versuch in neutraler Lösung das Eisen infolge Hydrolyse bereits auszufallen. In unserer Reaktion war es nicht möglich, in vollständig neutraler Lösung zu arbeiten und in schwach saurer Lösung nur durch Anwendung einer sehr schwachen Säure, durch deren Verbindung mit dem Eisen neue Komplikationen entstehen. Es ist sehr wohl möglich, dass auch in der Priceschen Reaktion durch stärkeren Säurezuschuss die katalytische Wirkung des Eisens wieder zurückgedrängt wird, und wir dann zu einer gleichen Deutung der Resultate gelangen.

Durch geringen Säurezusatz zu einer stark verdünnten Ferrisulfatlösung muss zunächst der hydrolysierte Anteil aufgelöst und dadurch die Konzentration der Ferriionen erhöht werden. Setzen wir mehr Schwefelsäure hinzu, so muss durch Vermehrung der Sulfationen die elektrolytische Dissociation des Ferrisulfats zurückgedrängt werden, und in stark saurer Lösung wird schliesslich nur noch eine kleine Menge Ferriionen vorhanden sein. In beiden Reaktionen wären demnach als Träger der Katalyse die Ferriionen zu bezeichnen.

4. Geringe Wirkung des Kupfersulfats.

Nach dem Traubeschen Versuch und in Analogie zur Priceschen Reaktion war zu erwarten, dass auch Kupfersalz ein starker Katalysator, ungefähr von der Grössenordnung des Eisens wäre. Wie Tabelle 5 zeigt, ist reines Kupfersulfat dies keineswegs. Die Katalyse ist in einer Konzentration von 1 Mol in 1000 Litern kaum bemerkbar, in 100 Litern ist zur Erreichung des Titers 15·00 dieselbe Zeit erforderlich, wie bei dem Eisen in 10000 Litern. Kupfer ist unter diesen Bedingungen also ein hundertmal schwächerer Katalysator als Eisen. Es ist überhaupt zweifelhaft, ob die Wirkung des Kupfers noch als katalytisch bezeichnet werden darf, denn erstens ist die Konzentration, bei der es zu wirken

[1]) Loc. cit.

Tabelle 5.

Wirkung von Kupfersulfat.

$\frac{1}{103} \frac{H_2SO_4}{2}$.

a. $\frac{2}{1030} CuSO_4$		b. $\frac{1}{103} CuSO_4$	
t	x	t	x
18	6·07	7	3·40
30	9·12	12	5·25
40	11·00	24	9·38
55	13·32	40	12·73
80	16·95	60	15·75
—	—	75	17·32
$\vartheta = 66·5$		$\vartheta = 55·0$	

für $\frac{1}{\infty} Cu$ $\vartheta = 70·0$.

beginnt, im Verhältnis zu der der reagierenden Bestandteile nicht mehr klein, sondern ebenso gross, zweitens macht es durch Übergang in Kuproverbindung selbst Jod frei. Wenn dieser Vorgang sich vollständig vollzöge, so müsste im Versuch Tabelle 5, b durch das Kuprisalz allein das ganze vorhandene Jod in Freiheit gesetzt werden, während ich in Parallelversuchen ohne Peroxyd nur 0·3 statt 48·5 ccm fand. Es besteht offenbar, wie auch schon Versuche von Traube[1]) erkennen lassen, ein Gleichgewicht zwischen Kuprijodid einerseits, Jodür und Jod andererseits. Jedenfalls ist der Zerfall in Kuproverbindung und freies Jod, d. h. die 0·3 ccm zu berücksichtigen, wodurch ϑ in den Versuchen mit Kupfersulfat noch um 1 bis 2 Minuten grösser wird.

5. Steigerung der Eisenkatalyse durch Kupfersalz auch bei der Peroxydzersetzung.

Da Kupfer allein kaum wirkt, ist die Beschleunigung um so auffälliger, welche Kupfersalz der Reaktion erteilt, sobald sich in der Mischung Eisen befindet. Hier macht sich ein Mol Kupfersulfat noch in einer Konzentration von 100000 Litern deutlich bemerkbar. Das Jod, welches in diesem Versuch selbst bei der Annahme eines völligen Überganges in Kuproverbindung frei gemacht werden könnte, würde einem Titer von 0·049 ccm entsprechen, kommt demnach gar nicht in Betracht.

Um die gegenseitige Abhängigkeit der Konzentration von Kupfer und Eisen und den Einfluss der Säure auf die katalytische Wirkung übersehen zu können, war es nötig, die Konzentration dieser drei Stoffe in jeder Weise zu variieren.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 1064.

Tabelle 6.

A. Konzentrationsfunktion von $CuSO_4$ bei konstantem $FeSO_4$.

Sämtlich $5\,\frac{10^{-5}}{1{\cdot}03}\,FeSO_4 \cdot \frac{1}{103}\,\frac{H_2SO_4}{2}$.

Für $\frac{1}{\infty}\,CuSO_4$ $\vartheta = 63{\cdot}0$.

a. $2\,\frac{10^{-6}}{1{\cdot}03}\,CuSO_4$

t	x
55	14·15
70	16·20
85	18·05
90	19·70
135	22·58

$\vartheta = 62{\cdot}0$

b. $10\,\frac{10^{-6}}{1{\cdot}03}\,CuSO_4$

t	x
55	14·40
70	16·68
85	18·65
90	19·90
135	22·80

$\vartheta = 60{\cdot}0$

c. $100\,\frac{10^{-6}}{1{\cdot}03}\,CuSO_4$

t	x
12	5·25
40	12·62
55	15·38
70	17·25
90	19·67

$\vartheta = 53{\cdot}0$ wiederholt 54·5

d. $300\,\frac{10^{-6}}{1{\cdot}03}\,CuSO_4$

t	x
12	6·15
24	9·84
40	13·60
55	15·95
70	18·15
90	20·65

$\vartheta = 48{\cdot}5$

e. $500\,\frac{10^{-6}}{1{\cdot}03}\,CuSO_4$

t	x
12	6·49
24	10·25
40	13·92
55	16·24
70	18·76
—	—

$\vartheta = 45{\cdot}5$

f. $700\,\frac{10^{-6}}{1{\cdot}03}\,CuSO_4$

t	x
12	6·94
24	10·76
40	14·55
55	17·40
70	19·49
90	21·50

$\vartheta = 42{\cdot}5$

g. $1000\,\frac{10^{-6}}{1{\cdot}03}\,CuSO_4$

t	x
12	6·98
40	14·81
55	17·50
70	19·61

$\vartheta = 41{\cdot}0$

h. $1500\,\frac{10^{-6}}{1{\cdot}03}\,CuSO_4$

t	x
12	7·45
24	11·54
40	15·17
70	20·00

$\vartheta = 39{\cdot}5$

B. Konzentration von $FeSO_4$ bei konstantem $CuSO_4$.

Sämtlich $\frac{2}{10300}\,CuSO_4 \cdot \frac{1}{103}\,\frac{H_2SO_4}{2}$.

Nullversuch ohne Kupfersulfat $\vartheta = 69{\cdot}5$.
„ mit „ $\vartheta = 69{\cdot}0$.

	a.	b.	c.	d.	e.
	1 ×	½ ×	¼ ×	⅛ ×	$\frac{1}{16} \times \frac{1}{10300}\,FeSO_4$
t	x	x	x	x	x
4	4·00	2·90	—	—	—
12	7·92	6·14	4·85	4·25	4·00
24	12·00	9·70	8·15	7·63	7·33
36	15·12	12·80	—	—	—
44	16·62	14·10	12·60	11·86	11·42
60	19·05	16·80	14·90	14·28	13·82
72	20·85	18·29	16·55	15·92	15·35
	$\vartheta = 36{\cdot}0$	$\vartheta = 49{\cdot}0$	$\vartheta = 60{\cdot}5$	$\vartheta = 64{\cdot}5$	$\vartheta = 68{\cdot}5$

Berechnung aus Tabelle 6, A.

$\frac{5}{103000}\,FeSO_4. \qquad \frac{1}{103}\,\frac{H_2SO_4}{2}.$

I.	II.	III.
$\frac{100}{103}\,10^{-6}\,CuSO_4$.	ϑ	$\frac{1}{\vartheta}$
$\frac{1}{\infty}$	63·0	159
2	62·0	161
10	60·0	167
100	53·5	188
300	48·5	206
500	45·5	220
700	42·5	240
1000	41·0	244
1500	39·5	253

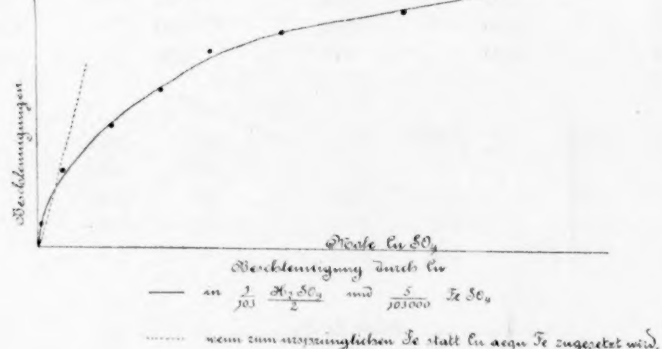


Fig. 2.

Wird nur die Konzentration des Kupfers geändert, so zeigt sich beim ersten Zusatz (Tabelle 6 A Fig. 2) eine verhältnismässig grosse Beschleunigung, bei weiterem Zusatz wird die Beschleunigung um so kleiner, je mehr Kupfer schon vorher in der Lösung vorhanden war.

Die Kurve entspricht vollkommen der von Price unter denselben Verhältnissen bei seiner Reaktion gefundenen.

Ganz anders erweisen sich dagegen beide Reaktionen, sobald das Eisen variiert wird. Hier hat Price ebenfalls eine Kurve mit nach unten geöffneter Krümmung gefunden, während die aus meinen Messungen mit Peroxyd (Tabelle 6 B, Fig. 3) konstruierte Kurve gerade nach oben hin ansteigt. Die Beschleunigung durch Eisenzusatz ist um so grösser, je mehr Eisen die Lösung vorher schon enthielt. Die Kurve ist der für Eisen allein gefundenen sehr ähnlich. Die Abweichung von der geraden Linie erscheint jedoch grösser, sie tritt vielleicht nur

deutlicher hervor, da wir es mit im Verhältnis viel rascher ansteigenden Geschwindigkeiten zu thun haben. Die Wirkung einer gleichen Menge Kupfersulfat auf die Konzentrationsfunktion des Eisens ist dann die, dass sie der Kurve eine andere Neigung gegen die Axen erteilt.

Berechnung zu Tabelle 6, B.

$\frac{2}{10300}$ *CuSO*$_4$. $\frac{1}{103}$ $\frac{H_2SO_4}{2}$.

I.	II.	III.	IV.	V.
$\frac{1}{10300}$ $FeSO_4$.	ϑ	$\frac{1}{\vartheta}$	$\frac{1}{\vartheta} - \frac{1}{\vartheta_0}$	$\frac{IV}{I}$
$\times \frac{1}{\infty}$	69·5	144	—	—
$^1/_{16}$	68·5	146	2	32
$^1/_8$	64·5	155	11	88
$^1/_4$	60·5	165	21	84
$^1/_2$	49·0	204	60	120
1	36·0	278	144	144

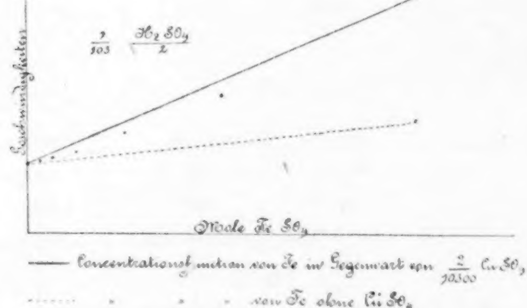


Fig. 3.

Die Konzentrationsfunktion für konstante Gemische von Kupfer- und Eisensulfat ist von Price linear gezeichnet, jedoch fällt es auf, dass in seiner Figur 3[1]) eine direkte Verbindung der experimentell gefundenen Punkte eine Kurve mit unbedeutender Öffnung nach oben ergiebt. Die am Peroxyd erhaltenen Kurven (Fig. 4 und 5) zeigen diese Krümmungen sehr stark. Um die diesen Zahlen zu Grunde liegenden Gesetzmässigkeiten[2]) zu ermitteln,

[1]) Loc. cit. 499. [2]) Dass eine Exponentialformel, wie sie zuerst Ikeda für die Desinfektionsversuche von Paul und C. Krönig (Zeitschr. f. Hygiene und Infektionskrankheiten **25**, (1897)) aufgestellt hat, hier nicht stimmt, geht daraus hervor, dass, wenn in den einzelnen Reihen die Konzentrationen sich wie 1 : 2 verhalten, auch die Beschleunigungen in einem konstanten Verhältnis stehen müssten.

sind eine grosse Reihe von Messungen angestellt, welche jedoch, da sie nicht durch Parallelversuche kontrolliert sind, hier nur im Auszug und in der graphischen Darstellung wiedergegeben seien.

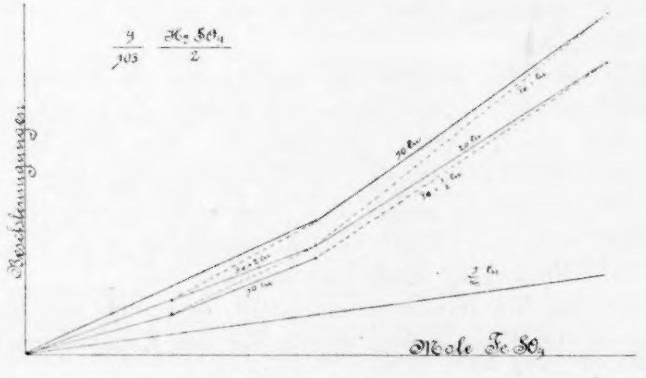
$$\frac{1}{103}\,\frac{H_2SO_4}{2}.$$

Konstante Gemische von *Cu* und *Fe*.

$\frac{1}{103000}\,FeSO_4$	$Fe + 2\,Cu$ ϑ	$Fe + 2\,Cu$ $\frac{1}{\vartheta}$	$Fe + Cu$ ϑ	$Fe + Cu$ $\frac{1}{\vartheta}$	$Fe + \frac{1}{2}\,Cu$ ϑ	$Fe + \frac{1}{2}\,Cu$ $\frac{1}{\vartheta}$
× 0	71·0	141	71·0	141	71·0	141
5	56·0	170	57·5	174	—	—
10	39·0	256	40·5	247	46·0	217
15	26·0	385	—	—	—	—
20	19·0	526	21·0	476	27·0	360
30	10·0	1000	—	—	—	—
40	6·5	1590	8·0	1250	11·0	909

$$\frac{4}{103}\,\frac{H_2SO_4}{2}.$$

× 0	50·0	200	50·0	200	50·0	200
5	46·0	217	—	—	—	—
10	42·0	238	43·5	229	44·5	225
20	34·0	291	36·5	274	37·5	266
40	—	—	23·0	434	25·0	400



——— Beschleunigung bei konstantem Cu durch Fe

········ Concentrationsfunktion konstanter Fe und Cu gemische

Fig. 4.

Ein Vergleich der Versuche in den beiden verschiedenen Säurekonzentrationen zeigt, dass bei der Kombination von Kupfer und Eisen

der Säureüberschuss die katalytische Wirkung ebenso schwächt wie beim Eisen allein. Die Brauchbarkeit der Traubeschen Katalysatoren, welche ja besonders für saure Lösungen bestimmt sind, beruht also nicht etwa darauf, dass das Eisensalz in Gegenwart von Kupfer gegen die schädigende Wirkung der Säure geschützt wäre, sondern darauf, dass Eisen und Kupfer kombiniert derart gut katalysieren, dass sie selbst in stark saurer Lösung, in der Eisen allein versagt, gemeinsam die nötige Wirkung hervorbringen.

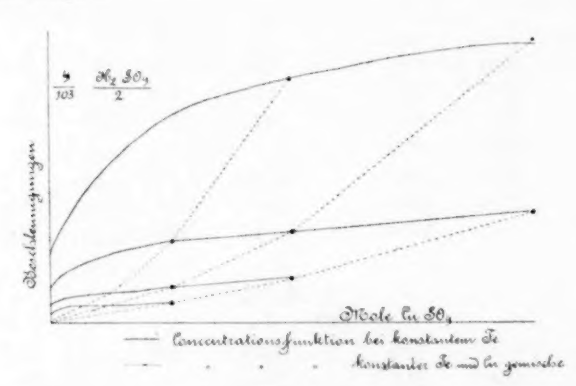


Fig. 5.

Die Reihenfolge, welche Traube vorschreibt, dass man erst Jodkaliumstärke, dann Kupfersulfat und zuletzt Ferrosulfat zusetzen soll, kann nur dann Bedeutung haben, wenn es sich um Spuren von Wasserstoffperoxyd handelt.

Es liegt nahe, den Einfluss des Kupfersalzes auf Zersetzung und dann wieder folgende Zurückoxydation von Kupferjodid zurückzuführen, wie dies auch von Traube[1]) geschehen ist. Nun aber haben mir Versuche über die Zersetzung von Wasserstoffperoxyd durch Eisensalz[2]) unzweideutig gezeigt, dass diese beträchtlich schneller erfolgt, sobald eine Spur Kupfersulfat hinzugefügt wird. Wir haben also hier ohne Kupferjodid einen ganz analogen Fall.

Noyes[3]) hat die Hypothese aufgestellt, dass nicht die Reaktion selbst, sondern ihre Komponenten einzeln von den Katalysatoren beein-

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Die hierzu angestellten zehn Versuche stimmten untereinander nicht gut; ich verzichte deswegen vorläufig auf ihre Wiedergabe. In sämtlichen Versuchen war die Geschwindigkeit bedeutend grösser, sobald das Eisen eine geringe Menge Kupfer enthielt.

[3]) Diese Zeitschr. **19**, 695 (1896); siehe auch Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **2**, 269.

flusst würden. Wenn demnach in unserem Falle das Eisen die eine Komponente, etwa das Peroxyd, das Kupfer die andere, die Jodionen katalysierte, so liessen sich statt additiver, multiplikative Beziehungen erwarten. Nun ist aber das Kupfer allein fast unwirksam, der Faktor des Kupfers von 1 kaum abweichend, durch Multiplikation dieses mit dem Eisenfaktor werden längst nicht die grossen Beschleunigungen erhalten, wie sie experimentell gefunden sind. Dass die Hypothese unhaltbar ist, werden wir auch noch an der Kombination anderer Katalysatoren erkennen.

6. Katalyse durch Persäure bildende Körper.

Als besonders starke Katalysatoren — mehr als hundertmal so stark wie Eisen — erwiesen sich Molybdän- und Wolframsäure. In einer Konzentration von einem Mol Molybdänsäure in einer Million Liter nimmt die Geschwindigkeit um bedeutend mehr als das Doppelte zu. Während Schilow in der Reaktion zwischen Bromsäure und Jodwasserstoff für die Molybdänsäurekatalyse keine lineare Konzentrationsfunktion, sondern eine logarithmische Abhängigkeit fand, erwies sich beim Peroxyd die Beschleunigung proportional der Konzentration.

Die Wirkung steigt bedeutend mit zunehmender Schwefelsäure, also gerade umgekehrt wie beim Eisen.

Da die Molybdänsäure in verschiedenem Zustande, auch in kolloider Lösung, bekannt ist, war es nicht ausgeschlossen, dass auch die katalytische Wirkung von ihrer Vorgeschichte abhängig wäre. Jedoch erwies es sich als gleichgültig, ob die Molybdänsäure vorher sich in saurer oder alkalischer Lösung befunden hatte, ob sie kurze oder lange Zeit vor dem Beginn der Katalyse dem Reaktionsgemisch zugesetzt war.

Um den Einfluss von Komplexen zu untersuchen, wurde Natriumphosphat im Überschuss hinzugefügt; die katalytische Beeinflussung ist (Tabelle 7, C) zwar merkbar, ϑ betrug 41 statt 44 Minuten, doch derartig gering, dass entweder in dieser Verdünnung kaum ein Komplex besteht, oder die Entstehung desselben nicht schadet.

Der Molybdänsäure verhält sich in ihrer katalytischen Wirkung die Wolframsäure äusserst ähnlich. Dies ist um so auffallender, als nach Ostwald[1]) die Reaktion zwischen Bromsäure und Jodwasserstoff, welche durch Molybdänsäure stark katalysiert wird, von der Wolframsäure nicht beeinflusst wird. Die Ähnlichkeit

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 147 (1888).

Tabelle 7.

Konzentrationsfunktion der Molybdänsäure.

A. $\frac{1}{103} \frac{H_2SO_4}{2}$.

a. $\frac{2}{1\cdot03} \cdot 10^{-6}\, Mo$

t	x
12	11·61
18	15·32
20	16·50
48	25·87
—	—
—	—

$\vartheta = 17\cdot5$

b. $\frac{1}{1\cdot03} \cdot 10^{-6}\, Mo$

t	x
12	7·87
18	11·14
30	15·49
36	17·50
44	20·40
—	—

$\vartheta = 28\cdot5$

Wiederholt 28·0

c. $\frac{1}{2} \frac{10^{-6}}{1\cdot03}\, Mo$

t	x
12	5·69
30	12·20
42	15·24
48	16·44
60	18·92
69	19·61

$\vartheta = 41\cdot0$

Wiederholt 41·5 u. 40·0

d. $\frac{1}{4} \frac{10^{-6}}{1\cdot03}\, Mo$

t	x
12	4·86
24	8·96
36	12·32
46	14·13
60	16·90
77	19·12
—	—

$\vartheta = 50\cdot5$

Wiederholt 51·5 u. 50·5

e. $\frac{1}{8} \frac{10^{-6}}{1\cdot03}\, Mo$

t	x
9	3·47
18	6·53
30	9·54
39	11·57
48	13·30
70	16·90
92	19·40

$\vartheta = 58\cdot0$

Wiederholt 59·5

f. $\frac{1}{16} \frac{10^{-6}}{1\cdot03}\, Mo$

t	x
12	4·03
24	7·61
36	10·32
51	13·00
60	14·44
77	16·82
—	—

$\vartheta = 63\cdot5$

g. $\frac{1}{32} \frac{10^{-6}}{1\cdot03}\, Mo$

t	x	t	x
24	7·15	60	14·18
36	10·20	77	16·32

$\vartheta = 66\cdot0$.

B. $\frac{4}{103} \frac{H_2SO_4}{2}$.

a. $\frac{1}{2} \frac{10^{-6}}{1\cdot03}\, Mo$

t	x
9	6·40
21	12·75
24	13·95
28	15·60
42	19·77

$\vartheta = 26\cdot5$

Wiederholt 26·5

b. $\frac{1}{4} \frac{10^{-6}}{1\cdot03}\, Mo$

t	x
9	5·05
21	10·47
29	13·23
42	16·92
55	20·16

$\vartheta = 34\cdot5$

Wiederholt 35·5

c. $\frac{1}{8} \frac{10^{-6}}{1\cdot03}\, Mo$

t	x
9	4·43
21	9·45
42	15·51
55	18·02
68	20·20

$\vartheta = 40\cdot0$

Wiederholt 41·5

C. Zusatz von Phosphorsäure.

ca. $\frac{1}{1000} Na_2HPO_4 \frac{1}{103} \frac{H_2SO_4}{2}$.

a. $\frac{1}{\infty} Mo$ | b. $\frac{1}{2} \frac{10^{-6}}{1.03} Mo$

t	x	t	x
12	3·73	12	5·59
24	6·85	24	10·04
36	9·52	36	13·26
62	13·79	48	15·86
73	15·19	60	19·05
	ϑ = 71·5		ϑ = 44·0
	(ohne Phosphat 70·0)		(ohne Phosphat 41·0)

Berechnung zu Tabelle 7 (hierzu Fig. 6, Kurven I u. II).

A. $\frac{1}{103} \frac{H_2SO_4}{2}$.

I.	II.	III.	IV.	V.
$\frac{100}{103} 10^{-6} MoO_3$	ϑ	$\frac{1}{\vartheta}$	$\frac{1}{\vartheta} - \frac{1}{\vartheta_0}$	$\frac{IV}{I}$
× 2	17·5	570	427	213
1	28·5	351	208	208
$^1/_2$	41·0	244	101	202
$^1/_4$	51·0	196	53	212
$^1/_8$	59·0	169	26	208
$^1/_{16}$	63·5	157·5	14·5	232
$^1/_{32}$	66·0	151	8	256
$\frac{1}{\infty}$	70·0	143	0	—

B. $\frac{4}{103} \frac{H_2SO_4}{2}$.

$^1/_2$	26·5	376	176	352
$^1/_4$	35·0	286	86	344
$^1/_8$	41·0	244	44	352

kommt besonders in der Grössenordnung ihrer Wirksamkeit, namentlich in stärkerer saurer Lösung (Fig. 6), wo sie fast quantitativ gleich wirken, zum Ausdruck.

Jedoch zeigt die Wolframsäure auch bei der Katalyse einen wesentlichen Unterschied von der Molybdänsäure, dem ich bei dem ersten Arbeiten mit Wolframsäure verschiedene unbrauchbare Messungen zu verdanken hatte. Verwöhnt durch die Molybdänsäure, achtete ich nicht darauf, wie lange sich die Wolframsäure schon im Reaktionsgemisch befunden hatte. Da ich zunächst verschiedene Umkrystallisationen meines Wolframpräparates auf gleiche Wirkung untersuchte,

Tabelle 8.

Konzentrationsfunktion der Wolframsäure.

I. $\frac{1}{103} \frac{H_2SO_4}{2}$.

a. $\frac{2 \cdot 10^{-6}}{1.03}$ *Wo* (eine Minute vorher / Tag vorher zur Schwefelsäure gesetzt) — b. $\frac{10^{-6}}{1.03}$ *Wo*

t	x_1 (eine Minute vorher)	x_2 (Tag vorher)	t	x
12	7·94	9·03	12	6·52
18	10·85	12·39	24	11·03
24	13·34	15·39	32	14·57
30	15·64	17·38	36	15·48
36	17·48	19·40	48	18·53
47	20·33	—	—	—
		$\vartheta = 23·0$		$\vartheta = 34·0$
				Wiederholt 34·5

c. $\frac{1}{2} \frac{10^{-6}}{1.03}$ *Wo* — d. $\frac{1}{4} \frac{10^{-6}}{1.03}$ *Wo* — e. $\frac{1}{8} \frac{10^{-6}}{1.03}$ *Wo*

t	x	t	x	t	x
12	5·21	12	4·58	12	4·10
24	9·54	24	8·21	24	7·64
32	11·78	36	11·49	36	10·49
36	12·91	48	13·77	48	12·92
48	15·50	57	15·58	65	15·58
	$\vartheta = 46·0$		$\vartheta = 54·0$		$\vartheta = 61·5$
	Wiederholt 46·0				

Für $\frac{1}{\infty}$ *Wo* ergab $\vartheta = 68·0$.

II. $\frac{4}{103} \frac{H_2SO_4}{2}$.

a. $\frac{10^{-6}}{1.03}$ *Wo* — b. $\frac{1}{2} \frac{10^{-6}}{1.03}$ *Wo* — c. $\frac{1}{4} \frac{10^{-6}}{1.03}$ *Wo*

8	7·64	8	5·85	8	4·65
16	13·56	16	10·30	16	8·21
22	16·63	27	15·01	27	12·54
27	19·90	—	—	36	15·30
	$\vartheta = 19·0$		$\vartheta = 27$		$\vartheta = 35·0$

glaubte ich, die erhaltenen Abweichungen den Verunreinigungen des Präparates zuschreiben zu müssen, und krystallisierte von neuem um. Schliesslich fand ich die Fehlerquelle, dass nämlich die Wolframsäure Hysterese zeigte, und sie, kurz vorher zum Reaktionsgemisch gesetzt, stets zu niedrige Werte ergab. War sie schon am Abend vorher in das Reaktionsgemisch gebracht, so katalysierten die verschiedenen Umkrystallisationen quantitativ gleich.

Berechnung zu Tabelle 8 (hierzu Fig. 6, Kurven III u. IV).

A. $\frac{1}{103}\,\frac{H_2SO_4}{2}$.

I.	II.	III.	IV.	V.
$\frac{100}{103}\,10^{-6}\,Wo$	ϑ	$\frac{1}{\vartheta}$	$\frac{1}{\vartheta}-\frac{1}{\vartheta_0}$	$\frac{IV}{I}$
$\times$ 2	23·0	435	286	143
1	34·0	291	142	142
½	46·0	218	69	138
¼	54·0	185	36	144
⅛	61·5	163	14	112
$\frac{1}{\infty}$	68·0	149	—	—

B. $\frac{4}{103}\,\frac{H_2SO_4}{2}$.

$\times$ 1	19·0	526	320	320
½	27·0	370	164	328
¼	35·0	286	80	320
$\frac{1}{\infty}$	48·5	206	—	—

Fig. 6.

Molybdänsäure vermag schon allein aus Jodwasserstoff nach der Gleichung: $MoO_3 + 2HJ = MoO_2J + J + H_2O$
Jod frei zu machen, jedoch kommt bei der kleinen Menge Molybdänsäure, deren es als Katalysator bedurfte, diese Menge eventuell frei

werdenden Jods nicht in Betracht, auch verläuft diese Reaktion derart langsam, dass zur analytischen Bestimmung der Molybdänsäure mit ihrer Hilfe das Reaktionsgemisch im zugeschmolzenen Rohr erhitzt oder im Bunsenschen Apparat[1]) überdestilliert werden muss. Daher ist diese Reaktion bei einem eventuellen Erklärungsversuch der Katalyse durch Zwischenreaktionen von vornherein ausgeschlossen.

Péchard[2]) hat nun von Molybdän- und Wolframsäure Verbindungen mit Wasserstoffperoxyd sowohl in festem Zustand, als auch in Lösung nachgewiesen. Er zeigte, dass die Molybdänsäure in Wasserstoffperoxydlösung ihre charakteristische Reaktion, die Fällbarkeit durch Ammonphosphat, die Wolframsäure ihre Fällbarkeit durch andere Säuren verliert. Nun tritt in saurer Molybdatlösung die charakteristische Gelbfärbung durch Spuren von Peroxyd sofort auf, frisch gefällte Wolframsäure wird durch Wasserstoffperoxyd sehr rasch gelöst, so dass anzunehmen ist, dass beide als Persäuren sich während der Katalyse in der Lösung befinden. Es ist beachtenswert, dass auch andere starke Katalysatoren, Vanadinsäure und Uransalz, derartige Verbindungen geben, während nicht alle Persäuren bildenden Stoffe, Schwefelsäure, Borsäure, Titansäure, katalytisch wirken. Soweit sich das Material übersehen lässt, scheint es so, dass gerade die Stoffe sehr wirksam sind, deren Persäuren einerseits leicht aus Peroxyd gebildet werden, andererseits selbst sehr rasch vom Jodwasserstoff reduziert werden.

7. Additives Verhalten bei Kombinationen bestimmter Katalysatoren.

Über die gleichzeitige Wirkung zweier Katalysatoren[3]) ist bisher wenig bekannt, wohl besonders aus dem Grunde, dass im allgemeinen eine Reaktion nur von wenig Stoffen merklich katalysiert wird, und daher das Material zum Kombinieren fehlt. Unsere Reaktion hat ja eine grosse Anzahl Katalysatoren, und so wurden denn die vier quantitativ untersuchten sämtlich untereinander kombiniert. Auch die Wasserstoffionen wirken nach den Darlegungen des vorigen Kapitels nur katalytisch, und so können wir die oben angeführten Untersuchungen eines speziellen Katalysators in verschiedener Säurekonzentration auch als kombinierte Katalyse bezeichnen.

---

[1]) Friedheim, Ber. d. d. chem. Ges. (2) **28**, 2067.

[2]) Compt. rend. **112**, 720 u. 1060. — Ann. Chim. Phys. (6) **28**, **573** (1892).

[3]) Price, loc. cit. — Bredig und Müller von Berneck, loc cit. S. 303 Fussnote.

Tabelle 9.

(Kombinationen.)

I. Molybdänsäure + Ferrosulfat.

a. $\frac{1}{8}\,\frac{10^{-6}}{1{\cdot}03}\,H_2MoO_4 + \frac{10^{-4}}{1{\cdot}03}\,FeSO_4$

t	x
12	5·51
24	9·35
36	12·57
43	13·96
50	15·29
60	17·01

$\vartheta = 49{\cdot}0$

b. $\left\{\begin{array}{l}\frac{1}{4}\,\frac{10^{-6}}{1{\cdot}03}\,H_2MoO_4\\ 2\,\frac{10^{-4}}{1{\cdot}03}\,FeSO_4\end{array}\right.$

t	x
12	6·76
24	11·49
36	14·82
50	18·67
—	—
—	—

$\vartheta = 37{\cdot}0$

c. $\left\{\begin{array}{l}1\,\frac{10^{-6}}{1{\cdot}03}\,H_2MoO_4\\ 2\,\frac{10^{-4}}{1{\cdot}03}\,FeSO_4\end{array}\right.$

t	x
8	6·85
16	11·25
24	14·70
32	17·50
40	21·75
—	—

$\vartheta = 25{\cdot}0$

Wiederholt 24·0

II. Molybdänsäure + Wolframsäure.

a. $\frac{10^{-6}}{1{\cdot}03}\,H_2WoO_4 + \frac{10^{-6}}{1{\cdot}03}\,H_2MoO_4$.

t	x
6	5·68
12	10·46
18	14·05
22	16·05
29	19·00

$\vartheta = 19{\cdot}5$

Wiederholt 19·0

III. Wolframsäure und Eisen.

a. $\frac{2}{10300}\,FeSO_4 + 1\,\frac{10^{-6}}{1{\cdot}03}\,H_2WoO_4$

t	x
8	4·93
16	8·48
24	11·47
42	15·96
54	17·80
72	19·46

$\vartheta = 38{\cdot}5$

Wo allein $\vartheta = 34{\cdot}5$

Fe „ $\vartheta = 45{\cdot}0$

b. $\frac{2}{10300}\,\frac{Fe_2(SO_4)_3}{2} + 1\,\frac{10^{-6}}{1{\cdot}03}\,H_2WoO_4$

t	x
1	1·30
10	5·97
20	12·84
36	14·62
45	16·51
—	—

$\vartheta = 37{\cdot}5$

Wo allein $\vartheta = 34{\cdot}5$

Fe „ $\vartheta = 43{\cdot}0$

Da wir die Beschleunigung, die jeder Katalysator für sich in der angewandten Konzentration der Reaktion erteilt, bereits kennen, lässt sich die Addition dieser Beschleunigungen mit der Beschleunigung, die

wir bei der gleichzeitigen Anwendung zweier Katalysatoren erhalten, vergleichen. Folgende Tabelle enthält die Zusammenstellung der bei der Kombination von Molybdänsäure und Eisen (gleichgültig wie lange die Molybdänsäure schon mit dem Ferro- oder Ferrisulfat in Berührung gestanden hatte) gewonnenen Resultate.

Kombination von Eisen und Molybdänsäure.

$\frac{100}{103} 10^{-6}$ *Mo*	$\frac{100}{103} 10^{-4}$ *Fe*	ϑ	$\frac{1}{\vartheta}$ gefunden	$\frac{1}{\vartheta}$ berechnet
× 1/8	× 1	49·0	204	206
1/8	2	40·5	242	246
1/4	1	44·5	225	233
1/4	2	37·0	266	273
1/2	2	31·5	314	321
1	2	25·0	440, wiederholt 417	428

Ein Vergleich der gefundenen und berechneten Beschleunigungen zeigt, dass das Verhalten ein rein additives ist.

Kupfersulfat beeinflusst die Molybdänkatalyse auch nicht mehr als den Nullversuch ohne Katalysator. 0·001-normales Kupfersulfat beschleunigte sowohl den Nullversuch um einen sehr kleinen Betrag, etwa eine Minute, ebenso wie den mit Molybdänsäure, während dieselbe Menge Kupfer auf den Versuch, welcher die der Molybdänsäure katalytisch gleichwertige Menge Eisen enthielt, derart einwirkte, dass er sich kaum mehr messend verfolgen liess.

Molybdän- und Wolframsäure verhalten sich bei der Kombination ebenfalls additiv. Statt der berechneten Geschwindigkeit 493 wurde 516 (Tab. 9, II) gefunden.

Kupfersulfat übt keinerlei Einfluss auf die Wolframkatalyse aus. Tausendstel Kupfersulfat ergab sowohl bei 1 wie 1/2 und 1/4 millionstel Wolframsäure eine kaum merkbare Beschleunigung.

8. Unbrauchbarkeit der Noyesschen Hypothese.

Wäre die Noyessche Hypothese, dass die reagierenden Körper katalytisch einzeln beeinflusst würden, richtig, so müssten bei einer Reaktion, welche zwei Komponenten hat, drei Katalysatoren entweder keinmal, das heisst, wenn alle drei Katalysatoren auf dieselbe Komponente wirken, oder zweimal, wenn zwei Katalysatoren die eine, der dritte die andere Komponente beeinflusste, eine multiplikative Wirkung ergeben. Die drei Katalysatoren Eisen, Kupfer und Molybdänsäure

ergaben nun aber zu je zweien kombiniert gerade nur einmal ein nicht additives Verhalten.

Kupfer und Eisen gaben verstärkende Katalyse. Wirkt also Eisen z. B. auf das Peroxyd, Kupfer auf die Jodionen ein, so müsste Molybdänsäure, falls es auf die Jodionen wirkte, mit dem Eisen, falls es das Peroxyd beeinflusste, mit dem Kupfer verstärkende Wirkungen ergeben, beides ist nicht erfüllt.

9. Hemmende Wirkung des Eisens auf die Wolframkatalyse.

Anders als bei den bisher erwähnten Kombinationen ist das Verhalten der Wolframsäure (und hier zeigt sich wieder ein wesentlicher Unterschied von der Molybdänsäure) zum Eisensulfat. Wie Tab. 9, III erkennen lässt, geht die katalytische Wirksamkeit der Wolframsäure durch Eisenzusatz erheblich zurück, während bei additivem Verhalten die Geschwindigkeit bedeutend wachsen müsste. Andererseits kann durch Zusatz von Wolframsäure zum Eisen nicht eine Geschwindigkeit erreicht werden, die kleiner wäre als die in Gegenwart von Eisen allein. Vielleicht vereinen sich beide katalytisch wirksamen Stoffe zu einem unwirksamen Komplex. Da das Eisen, um gleiche katalytische Wirkung zu haben, sich in einer mehr als hundertmal höheren Konzentration als die Wolframsäure befinden muss, ist es nicht möglich, eine in der Katalyse bemerkbare Abnahme der Konzentration der wirksamen Eisenverbindung zu erhalten, während der umgekehrte Fall eintreten kann. Es war gleichgültig, ob Ferrosalz zur Wolframsäure gesetzt wurde, oder letztere schon länger mit Ferrisalz in Berührung gestanden hatte. Eine Bildungsgeschwindigkeit der etwaigen Verbindung zwischen Ferriionen und Wolframsäure (vielleicht besteht auch der fragliche Komplex zwischen Ferri- und Perwolframsäure), wie wir sie bei der Ausfällung des Ferrisalzes durch Essigsäure beobachtet hatten, liess sich an den Messungen der Katalyse nicht feststellen.

10. Zusammenstellung der Grössenordnung der Katalysatoren und der Kombinationen.

Zur Übersicht seien die in diesem Kapitel erhaltenen Resultate nochmals tabellarisch zusammengestellt.

Eine katalytische Wirkung ist noch bemerkbar bei:

$FeSO_4$	in einer Verdünnung von	$10^{4.5}$ Liter
$CuSO_4$	„ „ „ „	$10^{2.5}$ „
H_2MoO_4	„ „ „ „	$10^{7.5}$ „
H_2WoO_4	„ „ „ „	10^{7} „

$CuSO_4$ in Gegenwart von $FeSO_4$	10	5 Liter
$FeSO_4$ „ „ „ $CuSO_4$	10	5 „

Die kombinierte Katalyse wird wiedergegeben durch folgende Tabelle:

Sich nicht beeinflussend (rein additiv):

	Geschwindigkeit	
	berechnet	gefunden
Fe + Mo	314	321
Mo + Cu	247	250
Mo + Wo	493	516
W + Cu	294	300

Sich beeinflussend:

verstärkend	Geschwindigkeit		verzögernd	Geschwindigkeit	
	berechnet	gefunden		berechnet	gefunden
Fe + Cu	315	1590	*Wo + Fe*	369	270
H· + Wo	275	370			
H· + Mo	301	376			

d. Reaktionsordnung in Gegenwart von Katalysatoren.

1. Notwendigkeit der Änderung der Reaktionsordnung durch den Katalysator, falls Zwischenreaktionen vorliegen.

Da, wie gezeigt, unsere Katalysatoren sehr rasch mit dem Peroxyd reagieren, und die entstehenden Produkte isoliert sehr schnell auf Jodwasserstoff und auch schwerer oxydierbare Körper, die vom Peroxyd allein scheinbar gar nicht angegriffen werden (Salzsäure[1]), wirken, so lag der Gedanke sehr nahe, in diesen Fällen die Katalyse durch Zwischenreaktionen zu erklären. Thermodynamisch ist eine derartige Erklärung sehr wohl zulässig: wissen wir doch, dass bei verschiedenen Reaktionen die freie Energie durchaus kein Mass für die Geschwindigkeit ist. Der triftigste Einwand, der gegen diese Erklärung erhoben werden kann, ist der, dass dann die Katalysatoren nicht in dem Sinne wirken dürfen, als geben sie der Reaktion nur eine andere Zeiteinheit, während sie sonst am Verlaufe nichts ändern.

2. Unzulänglichkeit der bisherigen Resultate.

Nach den Versuchen des vorigen Kapitels erscheint es nun so, als ob dieser Einwand auch in unserem Falle berechtigt wäre. Die dort erhaltenen Zahlen lassen eine nur ganz geringe Abweichung von der Proportionalität erkennen. In Fig. 7 sind drei Versuche graphisch dargestellt, welche ungefähr gleiche Anfangsgeschwindigkeit hatten, von

[1] Muthmann und Nagel, Zeitschr. f. anorg. Chemie **17**, 75.

denen der eine durch Wasserstoffionen, der zweite durch Eisen, der dritte durch Molybdänsäure beschleunigt ist. Da die hier beobachteten Abweichungen, welche grösser als die Versuchsfehler sind, sich vielleicht auch auf Störungen sekundärer Art zurückführen lassen, so beweisen sie gar nichts.

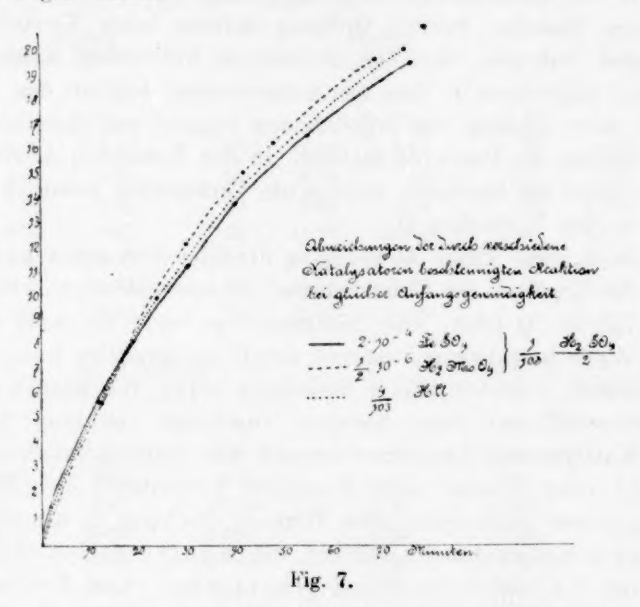


Fig. 7.

Nun hat Noyes gezeigt, dass man an einer Störungen unterworfenen Reaktion die Ordnung nicht sicher bestimmen kann, solange man stets mit der gleichen Konzentration der reagierenden Bestandteile arbeitet. Daher ist es meinem Erachten nach[1]) auch unmöglich, aus Versuchen, die die Komponenten der gestörten Reaktion stets in gleicher Menge enthalten, — und solche sind bei den hier erwähnten Reaktionen bisher ausschliesslich angestellt — einen Schluss zu ziehen, ob durch Zusatz eines Katalysators die Reaktionsordnung konstant bleibt oder nicht. Diese Frage lässt sich in sehr einfacher und übersichtlicher Weise bei einer Reaktion zweiter Ordnung durch Anwendung der Methode der symmetrischen Konzentrationen entscheiden.

[1]) Dass bei den Reaktionen zwischen Bromsäure oder Perschwefelsäure und Jodwasserstoff durch die Katalysatoren die Reaktionsordnung nicht geändert werde, erscheint mir daher aus dem vorliegenden Material noch nicht erwiesen.

3. Entscheidung durch die Methode der symmetrischen Konzentrationen.

In dem Versuche A., Tab. 10 nahm ich die Menge des Peroxyds doppelt so gross wie die des Jodwasserstoffs, während in den Versuchen B. die Konzentrationen gerade umgekehrt waren. Bei einer ungestörten Reaktion zweiter Ordnung müssen beide Versuchsreihen gleich rasch verlaufen; dass dies in unserem Nullversuch a. nicht ganz erfüllt ist, liegt daran[1]), dass das freigewordene Jod mit den übrigen Jodionen unter Bildung von Trijodidionen reagiert und diese gleichsam der Einwirkung des Peroxyds entzieht. In den Versuchen A. mit wenig Jodionen muss die hierdurch verursachte Verzögerung natürlich grösser sein als in den Versuchen B.

Obgleich diese kleine Abweichung die Übersicht etwas beeinträchtigt, ist das Ergebnis der Untersuchung ein unzweideutiges. Ein Blick auf die Tabelle 10 lehrt, dass Säurezuschuss beide Versuche in ganz gleicher Weise beschleunigt, während durch die speziellen Katalysatoren der Versuch B. ungleich stärker beeinflusst wird. Wir können also bei den Wasserstoffionen reine Katalyse annehmen, während bei den anderen Katalysatoren Zwischenreaktionen sehr wahrscheinlich sind, ich will daher diese Körper nach Wagners Vorschlag[2]) als „Pseudokatalysatoren" bezeichnen. Ihre Wirkung erscheint so, als ob nicht die Reaktionskonstante, sondern die Konzentration des Peroxyds um ein additives Glied erhöht wäre. Sind Zwischenreaktionen die Ursache hiervon, so muss die erste Stufe, die Reaktion zwischen Peroxyd und dem Katalysator, bedeutend rascher verlaufen als die zweite, die Reaktion zwischen dem Produkt der ersten Stufe und dem Jodwasserstoff.

4. Aufstellung einer vereinfachten Formel und ihre experimentelle Bestätigung an der Molybdänsäurekatalyse.

Besonders einfach, einer mathematischen Formulierung und experimentellen Prüfung leicht zugänglich gestalten sich die Verhältnisse, wenn die erste Zwischenreaktion eine derartige grosse Geschwindigkeit hat, dass die von ihr erforderliche Zeit im Verhältnis zu der der zweiten verschwindet. Wir haben dann den Katalysator nur in der oxydierten Stufe.

Wird also bei der Molybdänsäurekatalyse die Molybdänsäure sofort in Persäure übergeführt, so kommt zu der kinetischen Gleichung der

[1]) Price, loc. cit. 484. [2]) Diese Zeitschr. 28, 78 (1899).

Tabelle 10.

Änderung der Reaktionsordnung durch Katalysatoren.

Versuche A. $\frac{4}{312}\frac{H_2O_2}{2}\cdot\frac{2}{312}KJ$
Versuche B. $\frac{2}{312}\frac{H_2O_2}{2}\cdot\frac{4}{312}KJ$
Versuche d. bis g. sämtlich $\frac{1}{104}\frac{H_2SO_4}{2}$

a. $\frac{1}{104}\frac{H_2SO_4}{2}$ b. $\frac{5}{104}\frac{H_2SO_4}{2}$ c. $\frac{10}{104}\frac{H_2SO_4}{2}$

	a. A.	a. B.		b. A.	b. B.		c. A.	c. B.
t	x	x	t	x	x	t	x	x
10	2·66	2·85	10	4·06	4·18	10	4·86	5·13
20	5·05	5·32	20	6·99	7·26	20	8·55	8·97
30	7·07	7·41	30	9·50	9·94	30	11·36	12·08
40	8·93	9·31	40	11·60	12·35	40	13·57	14·44
50	10·30	10·85	50	13·02	—	50	15·44	16·53
60	11·47	12·33	60	14·35	15·58	60	16·72	18·06
80	13·68	14·80	70	15·65	16·99	—	—	—

d. $\frac{4}{10400}\frac{Fe_2(SO_4)_3}{2}$ e. $\frac{2}{10400}\frac{Fe_2(SO_4)_3}{2}\frac{5}{20800}CuSO_4$

	d. A.	d. B.		e. A.	e. B.
t	x	x	t	x	x
10	5·08	9·05	10	6·84	11·97
20	8·17	13·49	20	10·63	17·29
30	10·66	17·29	30	12·54	20·90
40	12·35	19·85	40	14·33	23·56
50	14·16	21·95	50	15·77	25·37
58	15·10	—	62	17·38	—
70	16·19	—	—	—	—

f. $\frac{100}{104}\cdot 10^{-6}\,H_2MoO_4$ g. $\frac{100}{104}\cdot 10^{-6}\,H_2WO_4$

	f. A.	f. B.		g. A.	g. B
10	5·16	8·65	10	4·47	5·91
20	9·01	13·51	30	10·55	13·78
30	11·88	17·77	36	11·97	15·41
40	14·25	21·09	44	13·51	17·69
48	15·88	—	52	14·82	19·43
—	—	—	58	15·77	20·41

reinen Reaktion nach dem Prinzip der Koexistenz noch die der Reaktion zwischen Persäure und Jodwasserstoff hinzu, wobei die Konzentration der Persäure durch sofortige Zurückbildung konstant bleibt. Nehmen wir letztere Reaktion als eine zweiter Ordnung an, so wird uns ihr Verlauf durch folgende Gleichung gegeben:

$$\text{I.} \qquad \frac{dx_1}{dt} = k' c_{\text{Kat}} c_{J'}.$$

Diese addiert sich bei der Katalyse zu der bekannten Gleichung der reinen Reaktion:

$$\text{II.} \qquad \frac{dx}{dt} = k c_{H_2O_2} c_{J'},$$

so dass wir als Geschwindigkeitsgleichung der katalytisch beeinflussten Reaktion erhalten:

$$\text{III.} \qquad \frac{dx + dx_1}{dt} = k\left(c_{H_2O_2} + \frac{k'}{k} c_{\text{Kat}}\right) c_{J'}$$

für $dx + dx_1 = dx_2$ u. $\frac{k'}{k} = \gamma$ folgt:

$$\frac{dx_2}{dt} = k\left(c_{H_2O_2} + \gamma\, c_{\text{Kat}}\right) c_{J'}.$$

In dieser Formel sind nun ausser γ alle Grössen bekannt oder experimentell bestimmbar, γ kann mithin berechnet und auf Konstanz in den verschiedenen Versuchsreihen geprüft werden.

Da nach den Versuchen von Noyes und Scott die Grösse k selbst infolge der Störungen grossen Schwankungen unterworfen, ferner meine Katalysatoren in ihrer Wirkung von der Säure abhängig sind, so lassen sich nur die genau unter denselben Bedingungen in den verschiedenen Versuchsreihen erhaltenen Resultate vergleichen.

Die experimentelle Prüfung habe ich an der Molybdänsäure daher in der Weise durchgeführt, dass ich stets dieselbe Menge Säure zu den verschiedenen Konzentrationen von Peroxyd und Jodkalium setzte und von der Menge dx_2 die zwischen der ersten und sechsten Minute von Beginn des Versuches an gerechnet umgesetzt worden war, diejenige dx abzog, welche während derselben Zeit im Parallelversuch ohne Katalysator umgesetzt war. Diese Differenz $dx_2 - dx = dx_1$ dividiert durch die Konzentration des Jodions und der Molybdänsäure muss daher nach Formel I. konstanten Wert ergeben.

Wie Spalte VII zeigt, sind diese Werte innerhalb der Versuchsfehler konstant. Die Formel ist also durch das Experiment bestätigt. Leider lässt sich die Reaktion zwischen Permolybdänsäure und Jodwasserstoff wegen ihrer allzu grossen Geschwindigkeit, — diese muss nach den Ergebnissen der Katalyse ungefähr 10000 mal so gross sein, wie die der Reaktion zwischen Peroxyd und Jodwasserstoff — nicht direkt messen, und dadurch eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit der Annahme dieser Zwischenreaktion erbringen.

Tabelle 11.

(Reaktionsordnung in Gegenwart von Molybdänsäure.)

Sämtlich $\frac{1}{103} \frac{H_2SO_4}{2}$.

A. Nullversuche. B. enthalten $\frac{10-6}{1\cdot03} H_2MoO_4$.

C. $2\,\frac{10-6}{1\cdot03}$. D. $\frac{1}{2}\,\frac{10-6}{1\cdot03} H_2MoO_4$.

a. $\frac{3}{103} KJ$. $\frac{0\cdot6}{103} \frac{H_2O_2}{2}$.

A.		B.		C.		D.	
t	x	t	x	t	x	t	x
1	0·51	1	1·73	1	2·94	1	1·15
6	3·55	6	10·36	6	15·60	6	6·71
21	10·33	11	16·61	11	23·70	11	11·64
39	15·66	33	27·50	16	27·15	17	15·43
—	—	—	—	—	—	34	24·24

Berechn. Endtiter: 29·10.

b. $\frac{3}{103} KJ$. $\frac{0\cdot3}{103} \frac{H_2O_2}{2}$.

A.		B.		C.		D.	
1	0·21	1	1·27	1	2·60	1	0·90
6	1·80	6	7·80	6	11·47	6	5·10
11	3·14	12	11·42	11	13·46	11	8·32
38	8·32	17	12·94	69	14·46	17	10·60
80	11·85	68	14·39	—	—	28	12·95

Berechn. Endtiter: 14·55.

c. $\frac{3}{103} KJ$. $\frac{1}{103} \frac{H_2O_2}{2}$.

A.		B.	
1	0·95	1	2·10
6	5·70	6	12·15
27	19·54	11	19·78
45	26·90	17	25·60
129	43·90	30	35·70

Berechn. Endtiter: 48·5

d. $\frac{2}{103} KJ$. $\frac{1}{103} \frac{H_2O_2}{2}$

A.		B.	
1	0·58	1	1·36
6	3·87	6	8·51
18	10·65	11	14·02
34	16·73	16	18·47
65	24·85	21	22·30

Berechn. Endtiter: 48·5

e. $\frac{2}{103} KJ$. $\frac{0\cdot3}{103} \frac{H_2O_2}{2}$

A.		B.	
1	0·15	1	0·93
6	1·10	6	5·53
11	2·04	11	8·91
34	5·47	44	13·80

Berechn. Endtiter: 14·55

f. $\frac{2}{103} KJ$. $\frac{0\cdot6}{103} \frac{H_2O_2}{2}$

A.		B.	
1	0·40	1	1·03
6	2·27	6	6·80
31	9·90	11	11·75
179	24·6	31	23·45

Berechn.En dtiter: 29·10

g. $\frac{1}{103} KJ$. A.		$\frac{2}{103}\ \frac{H_2O_2}{2}$ B.		h. $\frac{0\cdot5}{103} KJ$. A.		$\frac{2}{103}\ \frac{H_2O_2}{2}$ B.	
t	x	t	x	t	x	t	x
1	0·40	1	0·75	1	0·31	1	0·43
6	3·77	6	6·15	6	1·89	6	2·93
18	10·18	11	10·10	18	4·87	11	5·05
28	13·92	16	13·55	28	7·10	28	10·06
51	21·40	32	20·50	46	9·95	38	12·17

Berechn. Endtiter: 48·5 Berechn. Endtiter: 24·25

Berechnung zu Tabelle 11.

I. $\frac{KJ}{103}$	II. $\frac{H_2O_2}{103}$	III. $\frac{10-6\ Mo}{1\cdot03}$	IV. dx	V. dx_2	VI. $\frac{dx}{c_{H_2O_2}\cdot c_{J'}}$	VII. $\frac{dx_1}{c_{Kat}\, c_{J'}}$
3	0·6	1	3·04	8·66	166	184
		2	3·04	12·66	166	160
		½	3·04	5·56	166	168
3	0·3	1	1·60	6·53	177	164
		(2	1·60	8·87	177	120?[1])
		½	1·60	4·20	177	173
3	1	1	4·75	10·05	160	177
2	0·3	1	0·95	4·60	165	182
2	0·6	1	1·87	5·77	160	195
2	1	1	3·29	7·15	160	193
1	2	1	3·37	5·40	168	203
0·5	2	1	1·59	2·50	158	182
					Mittel	180

Wir hatten vorhin die Voraussetzung gemacht, dass die Reaktion zwischen Permolybdänsäure und Jodwasserstoff zweiter Ordnung sei, hätten wir die Beschleunigung proportional dem Quadrat der Molybdänsäurekonzentration gefunden, so müssten wir diese Reaktion als dritter Ordnung annehmen, wie es sich leicht zeigen lässt.

5. Eine andere Erklärung für die experimentell erwiesene Formel.

Die unter der Annahme von Zwischenreaktionen aufgestellte und experimentell bewiesene Formel erlaubt auch noch eine andere Deutung, auf die mich Herr Professor Ostwald aufmerksam machte. Wenn die Permolybdänsäure in Molybdänsäure und Peroxyd gemäss einer Gleichgewichtsgleichung:

[1]) Versuchsfehler wegen der grossen Geschwindigkeit und der verhältnismässig sehr kleinen Konzentration des Peroxyds sehr gross.

$$c_{PerMo} = K c_{H_2O_2} c_{MoO_3}$$

zerfällt, und nur die abgespaltene Molybdänsäure katalytisch wirkt, so können wir unter der Annahme reiner Katalyse zu einer gleichen Formel gelangen. Die absolute Menge zugesetzten Molybdats sei bezeichnet als c_{Kat}, davon sei $(1-\alpha)c_{\mathrm{Kat}}$ in Permolybdat verwandelt, αc_{Kat} also noch als Molybdat im Reaktionsgemisch anwesend, dann ist:

$$\text{I.} \quad (1-\alpha)c_{\mathrm{Kat}} = K c_{H_2O_2} \alpha c_{\mathrm{Kat}}$$

$$\text{II.} \quad \frac{dx}{dt} = (k + k' \alpha c_{\mathrm{Kat}}) c_{H_2O_2} c_{J'}$$

$$= k\left(1 + \frac{k'}{Kk} \frac{(1-\alpha)c_{\mathrm{Kat}}}{c_{H_2O_2}}\right) c_{H_2O_2} c_{J'}$$

die Konstanten $\frac{k'}{Kk} = \gamma$ gesetzt.

$$\text{III.} \quad \frac{dx}{dt} = k(c_{H_2O_2} + \gamma(1-\alpha)c_{\mathrm{Kat}})c_{J'}.$$

Ist α klein gegen 1, so gelangen wir also auch unter diesen Voraussetzungen zur experimentell gefundenen Formel. In beiden Fällen ist Bedingung, dass [für das quantitative Stimmen der Formel] die Molybdänsäure zum grössten Teil sich als Permolybdat in Lösung befinden muss.

Für sehr kleine Peroxydkonzentrationen scheint die Formel nicht mehr zu stimmen, wie die Endglieder[1]) der Versuchsreihen in Tabelle 11 erkennen lassen. Die Abnahme der katalytischen Wirkung lässt sich durch die Zwischenreaktionen wohl erklären, indem hier die reduzierte Molybdänsäure nicht mehr rasch oder weit genug in Permolybdat übergeführt wird. Der nicht oxydierte Anteil ist hier zu gross; falls nur dieser katalytisch wirkte, müssten wir hier gerade gemäss obiger Formel II eine grössere Geschwindigkeit erhalten.

6. Reaktionsverlauf bei der Eisenkatalyse (mit unvollständiger Zwischenreaktion). Störung durch freies Jod.

Die angeführte Formel ist nur für Molybdänsäure erwiesen. Die vorhandenen Messungen weisen darauf hin, dass sie für Eisensalz

[1]) Wir müssten sonst in den Versuchen, Tabelle 11b, bei fortschreitender Reaktion keine grosse Abnahme der Geschwindigkeit bemerken. Da die Geschwindigkeit der katalytisch nicht beeinflussten Reaktion A. klein, die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Permolybdat und Jodionen verhältnismässig sehr gross ist, und da die Abnahme der Jodionenkonzentration bei der grossen Jodkaliumkonzentration relativ wenig beträgt, dürfte im Falle, dass die Konzentration des Permolybdats konstant bliebe, die Gesamtgeschwindigkeit nicht so stark nachlassen.

nicht, wenigstens nicht mit derselben Strenge, gelten kann. Wie durch Figur 7 bereits gezeigt ist und auch aus einem Vergleich der Versuche Tabelle 10 hervorgeht, wirkt Eisen zu Beginn des Versuches stets stärker, lässt aber im Verlauf desselben merklich nach. Eine erst während des Versuches eintretende Hydrolyse kann die Ursache nicht sein, da wir dieselben Verhältnisse erhalten, wenn wir Ferrisalz schon lange vor Beginn der Katalyse in das Gemisch gebracht haben.

Wohl aber ergiebt sich eine plausible Erklärung, wenn wir hier die Zwischenreaktion: $Fe^{\cdots} + J' \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + J$ annehmen. Diese verläuft verhältnismässig rasch, jedoch nicht vollständig, sie führt zu einem Gleichgewicht. Erwiesen ist dies durch Versuche von Seubert[1]), welche von Küster[2]) im Sinne der modernen Theorie der Lösungen aufgeklärt sind. Leider lassen sich diese Versuche nicht zu einem quantitativen Vergleich mit den Resultaten unserer Katalyse heranziehen. Denn abgesehen von der viel niedrigeren Arbeitstemperatur war auch die Konzentration eine andere, und ein Übertragen durch Rechnung auf unsere Verhältnisse ist daher ausgeschlossen, da gerade in nahezu neutralen, stark verdünnten Ferrisalzlösungen grosse und zu wenig bekannte Komplikationen[3]) bestehen. So viel jedoch ist sicher, dass durch freies Jod das Gleichgewicht verschoben und dadurch auch die Geschwindigkeit der eventuellen Zwischenreaktionen herabgedrückt werden muss. Es würde daher dem in Freiheit gesetzten Jod die beobachtete Abschwächung der Eisenkatalyse zuzuschreiben sein, und wir müssen dieselbe Wirkung erhalten, wenn wir von vornherein Jod zusetzen, während dies auf die Molybdänsäurekatalyse keinen erheblichen Einfluss haben darf.

Die Versuche, Tabelle 12, in denen eine dem Titer 15·20 entsprechende Menge freies Jod zugesetzt war, haben das erwartete Resultat ergeben. Während durch das freie Jod die Geschwindigkeit des unbeeinflussten Nullversuches verhältnismässig wenig herabgedrückt und auch die Molybdänsäure in ihrer Wirkung nicht allzu erheblich gehindert wird, ist das Nachlassen der Eisenkatalyse ein ganz beträchtliches. Der Unterschied in beiden Fällen ist der, dass bei der Molybdänsäure die angenommene Zwischenreaktion eine vollständige[4]), beim Eisen eine unvollständige ist.

---

[1]) Loc. cit. [2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **11**, 165 (1895).

[3]) Goodwin, Hydrolyse von $FeCl_3$: Diese Zeitschr. **21**, 1 (1896).

[4]) Die Bezeichnung: „vollständige Reaktion" ist natürlich so zu verstehen, dass sich praktisch keine Umkehrbarkeit nachweisen lässt.

Tabelle 12.

Einfluss freien Jods auf die Geschwindigkeiten.

$\frac{1}{1\cdot 3}\frac{H_2SO_4}{2}$.

A. Nullversuche.

B. Enthalten Jod, entsprechen dem Titer 15·20, von den Messungen bereits abgezogen.

	0		$\frac{2}{103000}$ $FeSO_4$		$\frac{1}{2}\frac{10-6}{1\cdot 03}$ MoO_3	
t	A.	B.	A.	B.	A.	B.
1.	0·31	0·30	1·12	0·73	0·57	0·47
6.	2·05	2·02	3·35	2·95	3·12	2·95
12.	3·92	3·65	5·96	4·82	6·06	5·68
18.	5·74	5·30	8·12	6·80	8·70	8·10
24.	7·08	6·73	9·90	8·27	10·64	10·09
36.	—	9·30	13·05	10·96	14·10	13·19
48.	12·06	11·65	15·45	12·95	16·75	15·80
60.	13·93	13·20	—	14·79	—	—
72.		14·50				

III. Verbindungen von Peroxyd mit den Katalysatoren.

1. Bisherige Resultate.

Im vorigen Kapitel war die Annahme gemacht, dass die aus Peroxyd und Molybdänsäure sich bildende Permolybdänsäure auch in grosser Verdünnung kaum in ihre Entstehungsprodukte dissociiert sei. Für die Konzentrationen, wie sie durchschnittlich in der Analyse gebraucht werden, ist dies durch die Untersuchungen von Péchard, Muthmann[1]) und anderen erwiesen, da ja in Permolybdatlösung auch die empfindlichste Reaktion auf Molybdation versagt.

2. Nachweis, dass die Permolybdate auch in grosser Verdünnung kaum im MoO_3 und H_2O_2 zerfallen.

Um dies Verhalten auch in grösserer Verdünnung zu prüfen, wurden Ausschüttelversuche mit Äther gemacht. Während Molybdänsäure und Permolybdänsäure im Äther unlöslich sind, verteilt sich nach Versuchen von Calvert[2]) das Wasserstoffperoxyd zwischen Wasser und Äther im Verhältnis 1 : 0·064[3]). Wurde Molybdänsäurelösung mit Wasserstoffperoxyd im Überschuss gemischt und mit Äther ausge-

[1]) Loc. cit.

[2]) Bredig und Müller v. Berneck, loc. cit. 294.

[3]) Amylalkohol, welcher einen günstigeren Verteilungskoëffizienten (Privatmitteilung des Herrn Calvert) hat, war für die Ausschüttelungsversuche unbrauchbar, da er in Gegenwart von Molybdat durch Peroxyd oxydiert wird.

schüttelt, so zeigten die Analysen (in der ätherischen Phase), dass von einem Mol **Molybdänsäure zwei Mole Peroxyd verbraucht** waren, **unabhängig davon, wie viel fremde Säure die Phase enthielt.** In der wässerigen Lösung liess sich die Summe von Permolybdat und Peroxyd sowohl durch Permanganat, wie jodometrisch leicht bestimmen, während im Äther die Bestimmung der sehr kleinen Mengen Peroxyd schwierig und wenig genau nach beiden Methoden war.

20 ccm der wässerigen Lösung, welche die über den Versuchen angegebene Zusammensetzung hatte, wurden mit 50 ccm bereits mit Wasser gesättigten Äthers geschüttelt, alsdann beide Phasen analysiert.

I. $^1/_{20}$-mol. Na_2MoO_4, $^1/_8$-mol. H_2SO_4 ca. $^1/_4$-mol. H_2O_2

2 ccm Wasser	entsprachen:	10 ccm Äther
9·19		1·70 } ccm $^1/_{10}$-mol. Thiosulfat,
9·25		1·86 } bezw. Permanganat
Mittel: 9·22		1·78 folglich in 2 ccm Wasser
5·55 freies und		
3·67 gebundenes Peroxyd.		

II. $^1/_{20}$-mol. Na_2MoO_4, $^1/_{40}$-mol. H_2SO_4 ca. $^1/_4$-mol. H_2O_2

2 ccm Wasser =	10 ccm Äther =
9·05	1·74 } ccm $^1/_{10}$-mol. $Na_2S_2O_3$
8·92	1·65 }
Mittel: 8·98	1·70 folglich in 2 ccm Wasser
5·27 freies und	
3·71 gebundenes Peroxyd.	

III. $^1/_{20}$-mol. Na_2MoO_4, $^1/_{20}$-mol. H_2SO_4 ca. $^2/_{20}$-mol. H_2O_2

2 ccm Wasser =	20 ccm Äther =
3·66	0·10 } ccm $^1/_{10}$-mol. $Na_2S_2O_3$
3·71	0·20 }
Mittel: 3·68	0·15 folglich in 2 ccm Wasser
etwa 0·2 freies und	
3·48 gebundenes Peroxyd.	

Die Konzentration des gebundenen Peroxyds ist also unabhängig vom Überschuss des zugesetzten Wasserstoffperoxyds und von der Konzentration der gleichzeitig anwesenden Säure. Infolge der grossen Versuchsfehler schwankt die Konzentration des gebundenen Peroxyds zwischen 3·48 und 3·71; während sie, falls keine Dissociation des Permolybdats einträte, und keine weiteren Kompliziertheiten (Sättigung der wässerigen Phase mit Äther, Zersetzung des Peroxyds während der Messungen) entständen, 4·00 betragen müsste, wenn sich die Verbindung $MoO_3.2H_2O_2$ bildete. Sehen wir Versuch III als richtig an, so wäre 0·2 dividiert durch 3·68, also **ungefähr 6% dieses Permolybdats** in

$^1/_{20}$ Normallösung dissociiert. In einer grösseren Verdünnung konnte nicht gearbeitet werden, da bereits hier die Grenze der analytischen Bestimmbarkeit des Peroxyds in der ätherischen Phase erreicht war.

Ein weiterer Weg, den Zerfall der Permolybdate selbst in noch grösserer Verdünnung zu verfolgen, schien durch eine quantitative Messung der Färbung in fortschreitender Verdünnung gegeben zu sein, aber auch hier zeigten sich bald neue Komplikationen. Schon gelegentlich hatte ich beobachtet, dass Spuren von Peroxyd sich durch stark saure Molybdatlösung infolge Gelbfärbung gut nachweisen lassen, während umgekehrt Spuren Molybdänsäure auch bei einem grossen Überschuss von saurem Wasserstoffperoxyd sich nicht zu erkennen geben. Nähere Untersuchungen zeigten, dass allmähliches Zufügen von Peroxyd zur sauren Molybdatlösung zunächst eine anwachsende, dann aber wieder zurückgehende Färbung ergab. Um festzustellen, bei welcher Verbindung das Farbenmaximum lag, wurden Lösungen hergestellt, die enthielten:

I. $^1/_{20}$-norm. H_2O_2
II. $^2/_{20}$-norm. H_2O_2
III. $^3/_{20}$-norm. H_2O_2
IV. $^4/_{20}$-norm. H_2O_2
} $^1/_{10}$-norm. Na_2MoO_4 $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4

und im Kolorimeter miteinander verglichen.

Die Einstellungen erwiesen sich bei der gelben Färbung als ziemlich ungenau, durch häufiges Einstellen jedoch denke ich im Mittel den richtigen Wert mit einer Genauigkeit von vielleicht 10 % getroffen zu haben. Dies zeigen die Mittelwerte der beiden völlig unabhängig voneinander gemachten Versuchsreihen *A* und *B*:

Lösung, Nr.		Relative Farbenstärke A.	B.
I.	MoO_3, $^1/_2 H_2O_2$	100	100
II.	MoO_3, H_2O_2	122	130
III.	MoO_3, $^3/_2 H_2O_2$	97	90
IV.	MoO_3, $2 H_2O_2$	—	30

Wie ersichtlich, liegt das Farbenmaximum bei II, der Verbindung $MoO_3H_2O_2$, während bei einem Überschuss von Peroxyd die Verbindung $MoO_3 2 H_2O_2$ nachgewiesen war. Wir haben es also in Lösung mit verschieden Komplexen zu thun. Derjenige, welcher die grössere Menge Peroxyd enthält, ist der weniger gefärbte.

Wurde in einem der Vergleichscylinder des Kolorimeters Wasser zugesetzt, so zeigte sich stets ein Rückgang in der Farbintensität. Würde dies in einer Abspaltung von Peroxyd seinen Grund haben, so müsste

bei Lösung III, in der ja der noch übrige Komplex $MoO_3 2H_2O_2$ zunächst in H_2O_2 und $MoO_3H_2O_2$ aller Wahrscheinlichkeit nach zerfallen würde, eine intensivere Färbung eintreten. Wahrscheinlich hat dieser Rückgang der Farbe mit einer Dissociation der Permolybdate in Molybdat und Peroxyd nichts zu thun, sondern es handelt sich hier um elektrolytische Dissociation. Sämtliche vier Lösungen sind farblos in neutraler Lösung und umso intensiver gefärbt, je mehr fremde Säure sie enthalten. Danach hätten wir die Verfärbung der undissociierten Permolybdänsäure zuzuschreiben, während das Ion farblos ist.

Es sei noch erwähnt, dass bei sehr grossem Zusatz von Peroxyd zu neutralen Molybdaten tiefrotbraun gefärbte Lösungen erhalten werden. Bei Zusatz von Säure verwandelt sich die Farbe in ein schwaches Gelbgrün. Wahrscheinlich entsprechen diese Lösungen den von Melikoff und Pissarjewsky[1]) erhaltenen Verbindungen des Typus $K_2O_2H_2O_2MoO_4$, welche besagte Autoren als Verbindungen der Alkalisuperoxyde mit den Persäuren bezeichnen.

Während das Studium der Färbungen nach dem Erörterten nicht im stande ist, uns Aufschluss über den Zerfall der Permolybdate zu geben, wird das Resultat, das aus unseren Ausschüttelversuchen sich ergeben hatte, auch aus den Messungen von Pissarjewsky[2]) über die Bildungswärme der Permolybdänsäure aus Molybdänsäure und Wasserstoffperoxyd erhalten.

$^1/_{10}$-norm. MoO_3 + $^1/_{10}$-norm. H_2O_2	=	8·08 Kal.
$^1/_{10}$-norm. MoO_3 + $^2/_{10}$-norm. H_2O_2	=	12·3 „
$^1/_{10}$-norm. MoO_3 + $^3/_{10}$-norm. H_2O_2	=	12·33 „
$^1/_{10}$-norm. MoO_3 + $^4/_{10}$-norm. H_2O_2	=	12·44 „

Danach tritt keine weitere Wärmetönung ein, wenn wir zu einer $^1/_{20}$-normal Lösung von $MoO_3 2H_2O_2$ weiteres Peroxyd bringen. Wären mehr als 10% zerfallen, so würde ein Hinzufügen neuen Peroxyds sicherlich eine neue Wärmetönung hervorrufen.

3. Beweis, dass die Voraussetzungen für die Erklärungsversuche der Molybdänkatalyse durch Persäurebildung erfüllt sind.

Nehmen wir jedoch immerhin den Fall an, dass in $^1/_{20}$-normal Lösung 10% des Permolybdats zerfallen wären, so würde sich nach der Gleichgewichtsgleichung (S. 297):

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **18**, 59. [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **24**, 119.

$$KC_{Per\,Mo} = C_{MoO_3}\,C_{H_2O_2}$$
$$K\cdot 5\cdot 10^{-2} = (5\cdot 10^{-3})^2$$

K zu $5\cdot 10^{-4}$ berechnen.

In unserer Katalyse war die Konzentration des Peroxyds durchschnittlich 10^{-2}, die des zugesetzten Molybdäns 10^{-6}. Ist nun während der Messung die Konzentration der Permolybdänsäure $(1-\alpha)\,10^{-6}$, so ist die der Molybdänsäure $\alpha 10^{-6}$, und unsere Gleichung lautet:

$$(5\cdot 10^{-4})(1-\alpha)\,10^{-6} = \alpha\,10^{-6}\cdot 10^{-2}$$
$$\frac{1-\alpha}{\alpha} = \frac{10^{-2}}{5\cdot 10^{-4}} = \frac{100}{5}.$$

Es sind also höchstens $5\,^0/_0$ als Molybdänsäure in der betreffenden Konzentration zugegen, und die Voraussetzung für unsere Erklärungen der Katalyse ist erfüllt.

4. Verbindungen des Eisens und der Wolframsäure mit dem Peroxyd.

Die Frage, ob auch bei den anderen Katalysatoren entsprechende Verbindungen entstehen, lässt sich für die Wolframsäure aus kalorimetrischen Messungen Pissarjewskys dahin beantworten, dass die entstehende Perwolframsäure bedeutend weitergehend Peroxyd abspaltet.

Eine Entscheidung, ob auch das Eisen mit dem Peroxyd eine Verbindung eingeht, oder ob die auftretende Färbung auf Hydrolyse zurückzuführen ist, ist mir bis jetzt wegen der experimentellen Schwierigkeiten noch nicht gelungen, da das Eisen in grösserer Menge das Peroxyd sehr rasch zersetzt (bezw. das fragliche Eisenperoxyd äusserst unbeständig ist). Gefrierpunktsbestimmungen an Mischungen von Ferrichlorid und Wasserstoffperoxyd zeigten durchweg eine etwas grössere Erniedrigung, als sie sich berechnen liess. Das deutet eher auf Hydrolyse, indem Säure frei wird, die weiter dissociieren kann, als Ferrichlorid. Ausschüttelungsversuche mit Äther verliefen völlig resultatlos. Für eine Verbindung von Eisen mit Peroxyd spricht noch der Umstand, dass aus einer Lösung von Ferrichlorid und Peroxyd durch Ammoniak ein Niederschlag gefällt wird, der sich von dem gewöhnlichen Ferrihydroxyd durch seine lebhafte Farbe unterscheidet und sehr stark Sauerstoff zu entwickeln scheint.

C. Schluss.

I. Rückblick und weitere Probleme.

Während wir die Reaktionen in homogene und heterogene, vollständige und unvollständige einteilen, eignet sich für die Katalysatoren

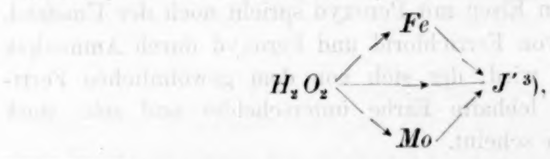
einer homogenen Reaktion ausser in positive und negative folgende Einteilung:

I. Homogene,
   a. die Reaktionsordnung nicht ändernde,
   b. die Reaktionsordnung ändernde,
II. Heterogene, bezw. Pseudohomogene.

Ebenso wie die Geschwindigkeit eines mechanischen Vorganges durch verschiedene Ursachen ohne Änderung der treibenden Kraft beeinflusst werden kann, brauchen wir für die verschiedenen Katalysen den Grund der Geschwindigkeitsänderung auch nicht in einer Änderung der freien Energie zu suchen.

In vorliegender Arbeit ist nur die Wirkung positiver homogener Katalysatoren an einer vollständig verlaufenden, homogenen Reaktion untersucht. Während für negative Katalysatoren und solche positive, welche auf eine Reaktion zweiter oder höherer Ordnung nur in dem Sinne wirken, als änderten sie die Zeiteinheit, die Annahme von Zwischenreaktionen von vornherein ausgeschlossen ist, war diese älteste[1]), sicherlich am häufigsten angewandte Theorie der Katalyse (mit Zwischenreaktionen) imstande, alle bei den speziellen Katalysatoren gemachten Beobachtungen mit guter Wahrscheinlichkeit aufzuklären.

Bei der kombinierten Katalyse habe ich sowohl additive, wie verstärkende und verzögernde Wirkungen nachgewiesen. Diese Erscheinungen lassen sich einmal dadurch erklären, dass im ersten Falle die beiden Katalysatoren sich völlig unbeeinflusst lassen, im zweiten Fall sie sich zu einem mehr oder weniger katalytisch wirksamen Körper verbinden. Eine andere Erklärung bieten (allerdings nicht für die verzögernde Wirkung) die Zwischenreaktionen, indem diese bei beiden Katalysatoren, das eine Mal bei additivem Verhalten, als nebeneinander geordnet nach dem Schema[2]):



[1]) Siehe Ostwald, Berührungswirkungen (Dekanatsprogramm. Leipzig 1897). — Wagner, loc. cit. — Bredig und Müller v. Berneck, loc. cit.

[2]) J. Wagner, dem wir vor allen eine übersichtliche Darstellung von wahrscheinlich verlaufenden Zwischenreaktionen verdanken, hat sich bereits (loc. cit.) eines ähnlichen Schemas bedient. [3]) Durch die verbindenden Striche sollen die Reaktionen bezeichnet sein, deren Geschwindigkeit in Betracht kommt.

dagegen bei verstärkender Wirkung als hintereinander[1]) geordnet, etwa:

$$H_2O_2 \rightarrow Fe \rightarrow Cu \rightarrow J'$$

zu betrachten sind.

Ein absolut stichhaltiger Beweis wird erst dann erbracht sein, wenn die Hauptreaktionen sowohl, wie die Zwischenreaktionen sich einzeln quantitativ messen lassen, und die Geschwindigkeit der katalytisch beeinflussten Reaktion sich aus denen der Haupt- und Zwischenreaktionen vorher berechnen lässt nach Formeln, wie sie Helm[2]), Ostwald[2]), Wegscheider[3]) nach dem Prinzip der Koexistenz theoretisch abgeleitet haben.

Die in der Einleitung erwähnten Versuche von Harcourt und Esson erscheinen mir der bisher stichhaltigste Beleg für die Theorie zu sein, denn hier spielen die Jodionen eigentlich nur die Rolle eines Pseudokatalysators. Während sich chemisch der Umsatz nur zwischen Peroxyd und Thiosulfat vollzieht, ist die Geschwindigkeit nur proportional der Konzentration des Peroxyds und ohne Zweifel wohl auch der der Jodionen, jedoch unabhängig von der anwesenden Menge Thiosulfat. Es verläuft hier die direkte Reaktion äusserst langsam, und die eine Zwischenstufe, Jod und Thiosulfat, unmessbar rasch, so dass wir für die Geschwindigkeit die kinetische Gleichung der Reaktion zwischen Peroxyd und Jodwasserstoff erhalten[4]).

Ein der obigen Erklärung entsprechendes Beispiel kombinierter Katalyse lässt sich an der Reaktion zwischen Peroxyd und Thiosulfat konstruieren, wenn wir ausser Jodionen noch Molybdänsäure (unter der Annahme, dass Molybdänsäure allein die Reaktion nicht merklich beschleunigt) hinzufügen. Wir haben dann das Schema:

---

[1]) Die Schemata erinnern lebhaft an die Verteilung eines elektrischen Stromes bei verschieden geschalteten Widerständen. Die Analogie hiermit liesse sich noch weiter ausführen.

[2]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2.

[3]) Diese Zeitschr. **35**, 513 (1900); Sitzungsberichte der Wiener Akademie.

[4]) Ein Fall von Autopseudokatalyse liegt wohl sicher in der von Landolt (Ber. d. d chem. Ges. **19**, 1317a. 130c; **20**, 745a) untersuchten Reaktion zwischen Jodsäure und schwefliger Säure vor. Die entstehenden Jodionen wirken hier ohne Zweifel pseudokatalytisch. Es soll später geprüft werden, ob die empirisch gefundene Formel, welche die Messungen vorzüglich wiedergiebt, sich aus dem Verlauf der Zwischenreaktionen ableiten lässt. Der Fall ist dadurch sehr kompliziert, dass sich auch die Konzentration der Wasserstoffionen, welche ebenfalls die Geschwindigkeit beeinflussen, während der Messungen ändert.

$$H_2O_2 \rightarrow Mo \rightarrow J' \rightarrow S_2O_3''$$

Eine weitere Frage ist es, ob bei verwandten Reaktionen mit gleichem Katalysator wir es mit demselben Zwischenprodukt zu thun haben, ob zum Beispiel bei der Reaktion zwischen Bromsäure und Jodwasserstoff sich die katalytische Wirkung der Molybdänsäure auch aus der intermediären Bildung der Permolybdänsäure erklären lässt. Bromsäure mit Molybdat in saurer Lösung müsste danach auch Permolybdat geben. Ein Handversuch liess die erwartete Gelbfärbung nicht erkennen, spricht also gegen die Erklärung.

Dynamisch lässt sich ableiten, dass bei umkehrbaren Reaktionen wenigstens in unmittelbarer Nähe des Gleichgewichts die Geschwindigkeit k und k' beider entgegengesetzter Reaktionen durch einen Katalysator in proportionaler Weise geändert werden muss. Für Katalysen, in denen keine Änderung der Reaktionsordnung eintritt, muss dieses Gesetz für den ganzen Verlauf gelten, da ja sowohl $\frac{k}{k'}$ der reinen, wie $\frac{k_1}{k_1'}$ der katalytisch beeinflussten Reaktionen gleich K, der Gleichgewichtskonstanten sein muss[1]). Bei einem Pseudokatalysator sind hier andere Ergebnisse zu erwarten, und es ist wohl möglich, dass eine umkehrbare Reaktion nur in der einen Richtung von einem Stoff beschleunigt wird, welcher für den Vorgang nach der anderen Richtung unwirksam ist, denn die hier anzusetzenden Zwischenreaktionen sind ja verschiedene, ob wir von der einen oder von der anderen Seite kommen.

Ein weiteres Problem katalytischer Forschung ist eine Untersuchung, ob auch durch einen negativen[2]) Katalysator eine Änderung der Reaktionsordnung möglich ist. Im Falle, dass eine solche nachgewiesen würde, könnte man hier die Zwischenreaktionen, deren Theorie in dieser Arbeit gute Dienste gethan hat, wohl kaum zur Erklärung heranziehen. „Denn," um wörtlich Ostwald[3]) zu citieren, „wenn die Reaktion über die Zwischenprodukte langsamer geht, als die unmittelbare Reaktion, so ist kein Grund einzusehen, warum nicht eben die letztere erfolgt, und zwar mit ihrer normalen Geschwindigkeit."

---

[1]) Experimentell bestätigt auch durch Koelichen, Diese Ztschr. **33**, 129 (1900).

[2]) Dass das negativ wirkende Kadmiumchlorid die Reaktionsordnung abändert, ist vorauszusehen. Handelt es sich hier doch sicher um eine Entziehung von Jodionen durch Komplexbildung. Derartige Stoffe jedoch, welche die Konzentration der Komponenten der Reaktion stark herabsetzen, dürfen nicht mehr als Katalysatoren bezeichnet werden. [3]) Grundriss der allgem. Chemie (3. Aufl. 1899), S. 517.

II. Zusammenfassung.

Die wesentlichen Resultate dieser Arbeit sind folgende:

1. Verwandte Reaktionen zeigen in ihrer Abhängigkeit von Katalysatoren einen nur geringen Parallelismus.

2. Die Konzentrationsfunktionen der Katalysatoren sind im allgemeinen linear.

3. Die Säurefunktionen sind bei den einzelnen Katalysatoren verschieden.

4. Bei Kombinationen verschiedener Katalysatoren können sich sowohl additive, wie gesteigerte und verminderte Wirkungen ergeben. Die Wirkung eines Katalysators kann auch durch einen Stoff sehr verstärkt werden, der für sich allein kaum katalysiert.

5. Die Noyessche Hypothese, dass die Komponenten einzeln katalytisch beeinflusst würden, war in dem untersuchten Falle nicht anwendbar.

6. Die Ordnung der untersuchten Reaktion wird durch Wasserstoffionen nicht, wohl aber durch die speziellen Katalysatoren geändert. Für die Molybdänsäure ist die Gesetzmässigkeit der Abweichung quantitativ ermittelt.

7. Es ist durch die Form der gefundenen kinetischen Gleichung sehr wahrscheinlich gemacht, dass die Wirkung der speziellen Katalysatoren auf Zwischenreaktionen beruht.

8. Molybdänsäure geht mit dem Peroxyd wahrscheinlich mehrere Verbindungen ein, welche auch in starker Verdünnung nur sehr wenig zerfallen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Ostwald, für das Interesse an dieser Arbeit und die mir stets bereitwilligst erteilten Ratschläge meinen wärmsten Dank auszusprechen. Desgleichen bin ich dem Privatdocenten Herrn Dr. Bredig für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine freundliche Unterstützung während der Ausführung derselben zu grösstem Danke verpflichtet.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Laboratorium, März 1901.

Über Herrn Jahns Messungen der elektromotorischen Kraft von Konzentrationsketten.

Von

R. A. Lehfeldt[1]).

Prof. Dr. Jahn veröffentlichte neulich[2]) eine Reihe von Messungen der elektromotorischen Kraft von Konzentrationsketten, die mit bemerkenswerter Genauigkeit ausgeführt worden sind, und bemühte sich, durch Überlegungen, die sich auf diese Messungen gründeten, zu zeigen, dass das Verdünnungsgesetz auch für starke Elektrolyte gültig ist: diese Arbeit und eine Veröffentlichung von mir über einen ähnlichen Gegenstand haben den Anstoss zu einer Diskussion gegeben, an der die Herren F. Krüger, Arrhenius, Jahn und Sand teilgenommen haben, und die, ohne zu Ende zu sein, dennoch ziemlich helles Licht auf die Frage der Beziehungen zwischen elektromotorischer Kraft, Dissociationsgrad und Wanderungsgeschwindigkeit geworfen hat.

Es scheint mir aus den vorgebrachten Gründen hervorzugehen, dass, obgleich die experimentellen Ergebnisse Jahns sehr schätzenswert sind, die daraus gezogenen Folgerungen falsch sind, da sie auf Beweisen beruhen, die sich im Kreise bewegen. Um dies so klar als möglich zu zeigen, werde ich der Reihe nach die in dem Beweise enthaltenen Grundsätze darlegen. Es sind folgende.

[Bezeichnung: C = Gesamtkonzentration des Elektrolyten;
γ = Dissociationsgrad;
i = van't Hoffs Faktor $= 1 + (n-1)\gamma$;
x = Überführungszahl für das Kation;
E = elektromotorische Kraft der Konzentrationskette;
u, u' = Geschwindigkeit von Kation und Anion;
μ = molekulare Leitfähigkeit.]

a. Die elekromotorische Kraft einer Konzentrationskette kann ausgedrückt werden als Funktion der Gesamtkonzentrationen des Elektro-

[1]) Nach dem Manuskript des Verfassers übersetzt von E. Brauer.

[2]) Diese Zeitschr. **33**, 545 (1900).

lyten an der Anode und Kathode, ihrer bezüglichen Dissociationsgrade und der relativen Beweglichkeiten der beiden Ionen, also:

$$E = f_1(C, \gamma, x). \quad (1)$$

Diese wurde von mir[1]) und unabhängig von Arrhenius[2]) abgeleitet.

b. Gleichung (1) erscheint jedoch im Widerspruch mit der bekannten Formel von Nernst, nämlich:

$$E = f_2(\gamma C, x), \quad (2)$$

welche von mir[3]), Jahn[4]) und anderen angeführt wird; sie ist von Jahn zur Berechnung seiner Resultate verwendet worden.

c. Dieser anscheinende Widerspruch wird zuerst von Krüger[5]), darauf unabhängig von Sand[6]) und von Jahn[7]) in folgender Weise erklärt: Schreiben wir Ostwalds Verdünnungsgesetz, d. h. das Massenwirkungsgesetz auf Lösungen angewandt, folgendermassen:

$$\gamma = f_3(C), \quad (3)$$

dann erhalten wir durch Vereinigung dieser Gleichung mit Gleichung (1) die Gleichung (2). Es folgt daraus, dass Nernsts Gleichung (2) nicht mit (1) im Widerspruch steht, sondern darin mit enthalten ist; mit anderen Worten: Gleichung (1) ergiebt die elektromotorische Kraft einer Konzentrationskette im allgemeinen, Gleichung (2) ergiebt dasselbe, vorausgesetzt, dass das Massenwirkungsgesetz anwendbar ist.

d. Wenn (2) nur unter der Bedingung gültig ist, dass (3) gilt, können wir nun natürlich (3) in (2) einsetzen und erhalten:

$$E = f_4(C, x) \quad (4)$$

als die Form der Nernstschen Gleichung.

Herrn Jahns Beweis scheint nun der folgende zu sein: Er nimmt die Gültigkeit der Gleichung (2) an; indem er die angenähert richtige Annahme macht, dass für die sehr verdünnten Elektrolyte, die er benutzte, $\gamma = 1$ ist, kann er die Grösse γC für andere Lösungen berechnen, da E in Einheiten von C beobachtet und x unabhängig gemessen wurde. Die so erhaltenen Werte von γC wurden in Tabellen zusammengestellt und als übereinstimmend mit Gleichung (3) erwiesen. Aber dies ist notwendig der Fall, denn es ist, wie später Krüger zeigte, (3) stillschweigend im Beweise von (2) enthalten. Es beweist daher die Übereinstimmung zwischen den Jahnschen Werten der Dissociationskonstanten nichts.

---

[1]) Diese Zeitschr. **35**, 260 (1900).
[2]) Diese Zeitschr. **36**, 31 (1901).
[3]) Diese Zeitschr. **36**, 277 (1901).
[4]) Diese Zeitschr. **33**, loc. cit.
[5]) Diese Zeitschr. **36**, 87 (1901).
[6]) Diese Zeitschr. **36**, 502 (1901).
[7]) Diese Zeitschr. **36**, 455 (1901).

Die so erhaltenen Werte von γC werden dann mit Kohlrauschs Messungen der elektrischen Leitfähigkeit vereinigt; diese letzteren ergeben, wie bekannt, eine Gleichung:

$$\mu = \varphi(\gamma C, u, x). \quad (5)$$

Man erhält so u und folglich u' und sieht in Übereinstimmung mit dem Autor, wie diese Grössen mit der Konzentration beträchtlich variieren. Aber dieser Schluss ist natürlich wegen des vorhergehenden Irrtums auch fehlerhaft.

Das richtige Vorgehen scheint das zu sein, dass man nur Gleichung (1) benutzt, da die Anwendbarkeit von Gleichung (3) gerade den fraglichen Punkt enthält, und mit ihrer Hilfe allein die Werte γ findet. Diese können dann mit (3) verglichen werden, und wenn es sich herausstellt, dass sie nicht stimmen, so muss geschlossen werden, dass (3) und daher (2) für die fraglichen Elektrolyte nicht gültig sind.

Ich hatte schon eine Neuberechnung der Jahnschen Resultate nach der hier angedeuteten Weise vorgenommen, als ich die kürzliche Veröffentlichung von Sand las, die denselben Gedanken enthält. Diese Arbeit hat durch die Klarheit, mit der die Thermodynamik des Gegenstandes und der oben genannte Grundsatz c. behandelt werden, das Interesse an der Diskussion neu geweckt und veranlasst mich, die numerischen Ergebnisse zu veröffentlichen.

Neuberechnung der Jahnschen Versuche.

Die elektromotorische Kraft einer Konzentrationskette ist in jedem Falle angenähert proportional dem Unterschiede zwischen den Logarithmen der Konzentrationen. Ist C_0 die Konzentration der schwächsten bei dem Versuche und C die der anderen, so werden wir schreiben:

$$\log_{10} \frac{C}{C_0} = \chi.$$

Wenn die Dissociation vollständig wäre, würden wir haben:

$$E = a\chi,$$

wo a eine Konstante bedeutet. Thatsächlich können die Versuche nahezu dargestellt werden durch die parabolische Formel:

$$E = a\chi + \chi b^2.$$

Nun ist gezeigt worden[1]), dass der osmotische Druck P gleich ist:

$$[P]_1^2 = \frac{\varepsilon}{x_0} \int_1^2 \frac{1}{V} \cdot \frac{dE}{dV} \cdot dV,$$

worin $V = \frac{1}{C}$ gleich der Verdünnung ist. Unter Anwendung der oben genannten empirischen Formel erhalten wir:

[1]) Lehfeldt, Diese Zeitschrift 35, 280 (1900).

$$|P| = \frac{\varepsilon}{x\mu}\int \frac{a}{V}\cdot\frac{d\log\frac{1}{V}}{dV}\cdot dV + \frac{\varepsilon}{x\mu}\int\frac{2bx}{V}\cdot\frac{d\log\frac{1}{V}}{dV}dV$$

$$= -\frac{a\varepsilon}{x\mu}\int\frac{dV}{V^2} - \frac{2b\varepsilon}{x\mu^2}\int\frac{\log_e V_0 - \log_e V}{V^2}\cdot dV$$

$$= \left[\frac{a\varepsilon}{x\mu V}\right] + \left[\frac{2b\varepsilon}{x\mu^2 V}(\log_e V_0 - \log_e V - 1)\right]$$

$$P = \left\{\frac{a\varepsilon}{x\mu} + \frac{2b\varepsilon}{x\mu}(\chi - 1)\right\}(C - C_0) + \text{konst.}$$

Die Integrationskonstante P_0, der osmotische Druck der sehr verdünnten Lösung, kann mit genügender Genauigkeit auf Grund der Annahmen bestimmt werden, dass der Dissociationsgrad sich dann genau aus der Leitfähigkeit ergiebt, und dass das Boylesche Gesetz gültig ist. Für Jahns Versuche sind die numerischen Daten folgende:

$R = 8315700$
$T = 291$
$\varepsilon = 9663$

	KCl	*NaCl*	*HCl*
x	0·497	0·3955	0·836
μ_∞	129·9	108·8	(382)
μ	126·61	105·89	376·41
$1 + \mu/\mu_\infty$	1·975	1·973	1·985
$C_0 \cdot 10^6$	1·6697	1·6738	1·6653
$P_0 = RTC_0(1 + \mu/\mu_\infty)$	79980	80100	80170 Dynen/qcm

Die Zahl in Klammern ist bei Jahn nicht gegeben.

Hierbei bezieht sich der Index 0 überall auf die sehr verdünnte Lösung. Das Ergebnis ist, dass für alle drei verdünnten Lösungen der osmotische Druck gleich 0·080 Atmosphären ist (die Atmosphäre zu 10^6 Dynen/qcm gerechnet).

Von Kaliumchlorid und Salzsäure giebt es auch Beobachtungsreihen (die ersten in der Arbeit von Jahn), für welche die schwächste Lösung $^1/_{300}$-norm. war, und deren osmotischer Druck in gleicher Weise zu 0·159 Atmosphären berechnet werden kann.

Ist P_0 der osmotische Druck der schwächsten Lösung in allen Fällen, so ist dies die Konstante in der Gleichung für P. Schreiben wir nun den Druck eines vollkommenen Gases bei der Konzentration C als:

$$\pi = RTC,$$

dann ist:

$$\frac{P}{\pi} - 1 = \gamma.$$

Die einzige Annahme, die in dieser Bestimmung von γ liegt, ist die Zugrundelegung der Gleichung (1), d. h. dass die Gasgesetze für die Lösung Gültigkeit haben.

Rechnen wir in dieser Weise, so haben wir aus den Beobachtungen Jahns:

KCl.

Erste Reihe.

$a = +0{\cdot}05511$ $C_0 = 0{\cdot}0033467.$
$b = -0{\cdot}00108$ $P_0 = 0{\cdot}159$ Atmosphären.

C	χ	$E_{\text{beob.}}$	$E_{\text{ber.}}$	P	γ	γ aus der Leitfähigkeit
0·033473	1·0000	0·05403	—	1·561	0·927	0·886
0·016693	0·6979	0·03806	0·03793	0·787	0·949	0·908
0·011174	0·5236	0·02856	—	0·531	0·961	0·940
0·0083496	0·3971	0·02175	0·02172	0·397	0·966	0·947
0·0066959	0·3011	0·01643	0·01649	0·319	0·969	0·951

Zweite Reihe.

$a = +0{\cdot}005635$ $C_0 = 0{\cdot}0016697.$
$b = -0{\cdot}00183$ $P_0 = 0{\cdot}080$ Atmosphären.

C	χ	$E_{\text{beob.}}$	$E_{\text{ber.}}$	P	γ	γ aus der Leitfähigkeit
0·033494	1·3023	0·07028	—	1·565	0·930	0·886
0·016693	0·9999	0·05424	0·05452	0·795	0·968	0·908
0·011138	0·8242	0·04497	0·04520	0·536	0·987	0·940
0·0083294	0·6980	0·03844	—	0·403	1·000	0·947
0·0067000	0·6034	0·03330	0·03333	0·326	1·008	0·951
0·0055685	0·5230	0·02895	0·02897	0·267	0·981	0·955

Die Übereinstimmung zwischen den zwei Reihen ist nicht so gut, als man wünschen könnte, und es geht daraus hervor, dass sogar in den Händen eines geschickten Experimentators die Methode nur schwer im stande ist, die Abweichung von der Proportionalität zwischen P und C in sehr verdünnten Lösungen zu zeigen. Aber über folgende allgemeine Neigung der Ergebnisse kann kein Zweifel sein: die Werte von γ, wie sie mit Hilfe der elektromotorischen Kraft (und daher des osmotischen Druckes) bestimmt wurden, **sind höher** als diejenigen, die sich aus den Leitfähigkeitsmessungen ergeben (auch wenn die grösstmögliche Grenze der Ungewissheit im Grenzwerte der molekularen Leitfähigkeit zugestanden wird). Dieser Schluss wird durch die Versuchsreihen für Natriumchlorid gestützt.

NaCl.

$a = +0{\cdot}04478$ $C_0 = 0{\cdot}0016738.$
$b = -0{\cdot}001166$ $P_0 = 0{\cdot}080$ Atmosphären.

C	X	$E_{\text{beob.}}$	$E_{\text{ber.}}$	P	γ
0·033439	1·3005	0·05614	—	1·566	0·935
0·016734	0·9999	0·04360	0·04361	0·796	0·965
0·011172	0·8244	0·03608	0·03612	0·535	0·981
0·0083642	0·6987	0·03073	—	0·403	0·990
0·0066860	0·6015	0·02652	0·02651	0·323	0·997

Hier werden die beobachteten elektromotorischen Kräfte besser durch die empirische Formel dargestellt, und die sich ergebenden Werte von γ sind regelmässiger als bei Kaliumchlorid.

Im ganzen ergeben die beiden Reihen praktisch dieselben Werte für den Dissociationsgrad.

Schlussfolgerungen.

Es ist nicht möglich, genaue Schlüsse aus diesen Zahlen zu ziehen, aber man kann folgende Alternative aufstellen.

(1.) Das Boylesche Gesetz ist ohne merklichen Fehler auf die betrachteten Lösungen ($^1/_{30}$-norm. im Maximum) anwendbar. Dann folgt, dass die Gleichung (1) genau richtig ist, und dass der Dissociationsgrad γ gleich $i-1$ ist. Es sind dies die Werte für γ, die in der sechsten Reihe der vorhergehenden Tabelle gegeben wurden, und diese Werte müssen richtig sein. Diejenigen γ-Werte, die aus den Leitfähigkeitsmessungen abgeleitet worden sind, würden demgemäss falsch sein; sie sind aber im Gegensatze zu Jahns Ansichten zu niedrig. Es schwanken die γ-Werte der verschiedenen Messungsreihen so sehr, dass es kaum möglich scheint zu entscheiden, ob Ostwalds Verdünnungsgesetz anwendbar ist oder nicht.

(2.) Es ist eine beträchtliche Abweichung vom Boyleschen Gesetze sogar bei schwachen Lösungen vorhanden. Wenn dem so ist, so wird es noch schwieriger, die Resultate zu deuten. Die Leitfähigkeitswerte für γ können richtig oder nicht richtig sein, und es ist sogar möglich, dass die von Jahn verteidigten noch niedrigeren Zahlen richtig sind. Unglücklicherweise giebt es keine Methode, die Ionenkonzentration in einem Elektrolyten zu messen, auf die man sich vollständig verlassen kann; die gewöhnlichen Methoden ergeben den osmotischen Druck, die Methode von Kohlrausch ergiebt die Konzentration multipliziert mit der Beweglichkeit.

Eine mögliche Erklärung, welche beide Ansichten vereinigen würde, wäre die folgende: Der Unterschied zwischen (1) und (2) beruht ausschliesslich auf der Abweichung vom Boyleschen Gesetze. Ist dies der Fall, so muss die rein thermodynamische Gleichung[1]):

$$E = f_0(C, i, x) \qquad (6)$$

angewendet werden an Stelle von Gleichung (1), welche aus dieser letzten mittels der Hypothese abgeleitet worden ist, dass $\gamma = i - 1$ sei. Dann sind Gleichung (6) und (2) von allgemeiner Gültigkeit, indem die

[1]) Diese Zeitschr. **35**, 262 (1900).

erstere die richtigen Werte für die osmotischen Drucke, die letztere die Konzentrationen ergiebt; und dies würde die Richtigkeit von Ostwalds Verdünnungsgesetz für starke Elektrolyte mit sich bringen. Aber diese Ansicht der Sache ist eine reine Vermutung; es spricht nichts Bestimmtes zu ihren Gunsten ausser ihrer einladenden Einfachheit, und ferner kann sie nicht unbegrenzt richtig sein, da die elektromotorische Kraft zwischen 0·01 normalem und 20fach normalem Zinkchlorid nach meinen Messungen 0·3653 Volt beträgt, und daraus würde nach Nernsts Formel (2) folgen, dass 20fach normales Zinkchlorid zu einem Betrage von 70% dissociiert sei, ein augenscheinlich unmöglicher Betrag. Dass für eine $^1/_{30}$-normale Lösung von Kaliumchlorid die Abweichung vom Boyleschen Gesetze 6% oder 8% betragen sollte, was von der oben ausgesprochenen Theorie gefordert würde, erscheint unwahrscheinlich, wenn man sieht, dass normale Salzlösungen nicht grössere Abweichungen aufzuweisen scheinen, als diese ist.

Die Frage muss daher gegenwärtig unentschieden gelassen werden.

Zur Berechnungsweise des Dissociationsgrades starker Elektrolyte. II.

Von

Svante Arrhenius.

Mein erster unter obenstehendem Titel erschienener Aufsatz[1]) hat von Seiten der Herren Jahn[2]) und Nernst[3]) Widersprüche erregt.

Herr Jahn verwendet fortwährend die Gasgesetze bei seinen Deduktionen. Herr Nernst thut es in vielen Fällen (loc. cit. 595—598, 600—601), aus anderen geht es deutlich hervor, dass er diese Gesetze im betreffenden Fall nicht für hinreichend exakt hält (loc. cit. 599).

Viele ihrer Äusserungen sind durch Missverständnisse meiner Angaben veranlasst.

Zur Vorbeugung von solchen Missverständnissen möge es mir erlaubt sein, noch ein paar Worte zu der debattierten Frage zu sagen, die in der That jetzt sehr leicht erledigt werden kann.

Es wird von allen zugegeben, dass die Gesetze für ideale Gase oder kurz gesagt, die Gasgesetze auch für verdünnte Lösungen starker Elektrolyte nicht ohne weiteres als streng gültig angenommen werden können. Wenigstens sollte man, wenn darüber diskutiert wird, ob das Ostwaldsche Gesetz, welches aus den Gasgesetzen folgt, gültig ist, nicht, wenigstens nicht ohne eingehende Prüfung, annehmen, dass die Gasgesetze gültig seien.

Um von dieser Annahme, welche von Herrn Jahn gemacht wurde, unabhängig zu sein, habe ich die Gleichung für die elektromotorische Kraft im betreffenden Fall im Anschluss an Helmholtz' Behandlungsweise abgeleitet. Die betreffende Gleichung lautet:

$$V = 0{\cdot}05766 \left\{ \int_{c_0}^{c_1} mi\,d\log c + \frac{m}{2{\cdot}303}(i_1 - i_0) \right\}. \qquad (1)$$

i ist der Koëffizient von van't Hoff und wird am besten durch Gefrierversuche ermittelt.

---

[1]) Diese Zeitschr. **36**, 28 (1901.)

[2]) Diese Zeitschr. **36**, 453 (1901).

[3]) Diese Zeitschr. **36**, 596 (1901).

Dieselbe ist exakt und nicht nur für bestimmte ideale Fälle gültig. Dies wird auch von niemand bestritten, von Herrn Nernst direkt zugegeben (loc. cit. 598).

Es zeigt sich aber, dass in dem betreffenden Fall, d. h. für verdünnte Lösungen von *KCl*, *HCl* und *NaCl* der aus Gefrierversuchen ermittelte i-Wert innerhalb der Versuchsfehler dem Wert $1 + \alpha$ gleich gesetzt werden kann, wo α den aus der elektrischen Leitfähigkeit berechneten Wert des Dissociationsgrades vorstellt.

Da diese Thatsache vielleicht nicht zur Genüge bekannt ist, um gleich anerkannt zu werden — sonst wären wohl die Bemerkungen von Herrn Nernst ausgeblieben —, will ich dieselbe hauptsächlich mit Hilfe der Beobachtungen von Loomis[1]) nachweisen.

Die Ziffern von Loomis sind mit der alten Konstante 1·89 als Gefrierpunkt einer molekular-normalen idealen wässerigen Lösung berechnet. Da jedoch die Ziffer 1·86 den jetzt bekannten Daten (mechanisches Wärmeäquivalent = 426, absoluter Nullpunkt = —273° und Volumen einer g-Molekel idealen Gases bei 0° und 760 cm Druck =22378 ccm) entspricht, wird es nötig, eine kleine Korrektion (—1·6%) an seinen theoretischen Ziffern anzubringen. Dieselben werden dann für:

KCl.

Mol/Liter	Molekulare Erniedrigung beob.	ber.	Δ
0·01	3·60	3·59	+ 0·3%
0·02	3·55	3·56	— 0·3
0·03	3·52	3·53	— 0·3
0·035	3·53	3·52	+ 0·3
0·05	3·50	3·50	0
0·10	3·445	3·441	+ 0·1
0·20	3·404	3·386	+ 0·5

Wie man aus diesen Ziffern ersehen dürfte, ist für *KCl* die Übereinstimmung, wie Loomis sagt, „thatsächlich vollständig“. Die Beobachtungen von Loomis stimmen auf das beste mit denjenigen von Jones, Abegg, Barnes und Raoult (1897) überein.

Da nun für *KCl* im Gebiet 0·20-norm. bis 0·01-norm. die Übereinstimmung zwischen i (= beob.) und $1 + \alpha$ (= ber.) vollkommen ist, und dasselbe auch für 0-norm., d. h. äusserst verdünnte Lösung zutrifft, so muss man es wohl als höchst wahrscheinlich ansehen, dass die Übereinstimmung im Gebiet unter 0·01-norm. so gut wie vollkommen sei.

[1]) Wied. Ann. **51**, 500 (1894); **57**, 495 (1896); Physical Review **3**, 270 (1896); **4**, 373 (1897).

Die Messungen von Herrn Jahn liegen zwischen 0·033-norm. und 0·0016-norm. Lösungen, also etwa zur Hälfte über, zur Hälfte unter der Grenze 0·01-norm. Wenn ein Unterschied im Verhalten des *i*-Wertes zum Wert $(1+\alpha)$ ober- und unterhalb der Grenze 0·01-norm. vorhanden wäre, so würde dies sich in den Beobachtungen von Herrn Jahn, welche der Formel (1) exakt gehorchen müssen, kundgeben, indem in den von mir (loc. cit. 36) berechneten Ziffern der Wert $(1+\alpha)$ an Stelle von *i* gesetzt worden ist. Davon ist aber auch nicht eine Spur zu erkennen. Die Beobachtungen von Herrn Jahn zeigen also, dass bei *KCl* in den von ihm angewandten hohen Verdünnungen *i* mit $1+\alpha$ ebenso gut identifiziert werden kann, wie bei höheren Konzentrationen nach den Gefrierpunktsversuchen von Loomis, was ja von vornherein überaus wahrscheinlich war.

Für die beiden anderen von Herrn Jahn untersuchten Körper ist wohl auch nach Loomis Ziffern die Übereinstimmung zwischen *i* und $1+\alpha$ genügend, und die thatsächlich bei niederen Konzentrationen vorkommenden Differenzen zwischen diesen beiden Grössen sind ohne Zweifel auf Versuchsfehler zurückzuführen. Dies wird in höchstem Grad durch die inzwischen erschienene Untersuchung von Herrn Hausrath[1]) wahrscheinlich gemacht, weshalb ich auch seine Ziffern folgen lasse.

HCl (*Loomis*).

Mol/Liter	Molekulare Erniedrigung beob.	ber.	Δ
0·01	3·61	3·65	— 1·1%
0·02	3·60	3·64	— 1·1
0·05	3·59	·3·61	— 0·6
0·10	3·546	3·551	— 0·2
0·20	3·565	3·513	+ 1·5

NaCl (*Loomis*).

Mol/Liter	beob.	ber.	Δ
0·01	3·673	3·597	+ 2·1%
0·02	3·595	3·558	+ 1·0
0·03	3·557	3·529	+ 0·8
0·04	3·538	3·508	+ 0·9
0·05	3·527	3·492	+ 1·0
0·1	3·475	3·428	+ 1·4
0·2	3·422	3·355	+ 2·0

HCl (*Hausrath*).

Mol/Liter	beob.	ber.	Δ
0·0016	3·649	3·686	— 1·0%
0·00199	3·658	3·683	— 0·7

[1]) Inaug.-Dissert. Göttingen 1901, S. 32—33.

Mol/Liter	Molekulare Erniedrigung beob.	beob.	Δ
0·00305	3·680	3·675	+ 0·2%
0·00391	3·640	3·669	— 0·8
0·00695	3·662	3·661	+ 0·0
0·00850	3·680	3·658	+ 0·6
0·01350	3·639	3·646	— 0·2
0·01703	3·590	3·644	— 1·5

NaCl (*Hausrath*).

0·00333	3·582	3·650	— 1·7%
0·00347	3·617	3·650	— 0·9
0·00375	3·590	3·648	— 1·6
0·00464	3·599	3·638	— 1·1
0·00472	3·588	3·637	— 1·3
0·00610	3·597	3·635	— 1·1
0·00624	3·619	3·627	— 0·3
0·00695	3·665	3·619	+ 1·3
0·00745	3·624	3·616	+ 0·2
0·00879	3·614	3·610	+ 0·1
0·00913	3·632	3·608	+ 0·7
0·01223	3·614	3·593	+ 0·6
0·01855	3·590	3·570	+ 0·6
0·02498	3·573	3·549	+ 0·7

Was erst die Daten für *HCl* betrifft, so erreicht bei etwa 0·2-norm. nach Loomis die Abweichung zwischen i und $(1 + \alpha)$ den Wert — 0·2%. Die Übereinstimmung dürfte also innerhalb der Versuchsfehler vollkommen sein. Bei niedrigen Konzentrationen bis zu etwa 0·015 scheinen nach beiden Beobachtern negative Differenzen vorzukommen. Die Realität derselben wird jedoch in hohem Grade durch den Umstand zweifelhaft, dass in einem sehr grossen Intervall zwischen 0·015 und 0·003 nach Herrn Hausrath die Übereinstimmung wiederum vollkommen ist. Die geringen Abweichungen bei Konzentrationen unter 0·002 sind ohne Zweifel auf Versuchsfehler zurückzuführen. Jedenfalls müsste man erwarten, dass alle Messungen von Herrn Jahn mit Ausnahme der ersten oder vielleicht der beiden ersten mit den aus den Werten von $1 + \alpha$ berechneten Daten vollkommen übereinstimmen würden. Und wenn die erwähnte Abweichung bei Konzentrationen über 0·013-norm. nicht auf Versuchsfehlern beruhte, so hätte man bei den ersten Messungen von Herrn Jahn betreffs Chlorwasserstoff einen etwas anderen Gang der Ziffern als bei niedrigeren Konzentrationen zu erwarten. Eine solche Änderung des Ganges ist aber nicht zu entdecken, so dass Herrn Jahns Beobachtungen es wahrscheinlich machen, dass die betreffende Abweichung nur scheinbar ist. Sie kann in der That sehr wohl da-

durch verursacht sein, dass die Bestimmungen von μ_∞ für Säuren relativ unsicher sind.

Wenden wir uns zuletzt zum Chlornatrium, so sehen wir in den Daten von Herrn Hausrath für die grössten Verdünnungen ähnliche negative Abweichungen, wie bei den grössten Verdünnungen von *HCl*. Diese Abweichungen beruhen auch in diesem Falle vermutlich auf Versuchsfehlern. Von etwa 0·06-norm. Lösungen ab werden dagegen die Abweichungen positiv und steigen langsam gegen 1 % bei der Konzentration 0·05. Eine ähnliche positive Differenz kommt in den Daten aller Beobachter, wie Jones, Abegg und Barnes vor, ist deshalb wohl unzweifelhaft. Diese Differenz steigt mit der Konzentration[1]. Infolgedessen ist für 0·01-norm. Lösung ein geringerer *i*-Wert als der von Loomis gefundene wahrscheinlich. Demnach hätte man bei Herrn Jahns Versuchen eine bei grossen Verdünnungen sehr kleine positive Differenz zwischen der beobachteten Ziffer und der berechneten zu erwarten, welche bei höheren Werten steigen müsste. Der Gang in Herrn Jahns Ziffern ist nun ganz anders, wodurch es zweifelhaft wird, ob nicht doch die Abweichungen zwischen i und $(1+\alpha)$ bei Herrn Hausrath zu hoch ausgefallen sind. Jedenfalls müsste die Abweichung zwischen den beobachteten und den berechneten Werten der elektromotorischen Kraft zwischen 0 und 0·3 % liegen, eine Grösse, welche man wohl in diesem Falle als irrelevant zu bezeichnen berechtigt ist.

Die aus Herrn Jahns Ziffern hervorgehende ziemlich konstante Differenz von — 1 % zwischen den beobachteten und den aus $(1+\alpha)$ berechneten Werten scheinen demnach einen konstanten Fehler anzudeuten.

Herr Jahn hat mich in diesem Punkte sehr missverstanden, indem er sagt: „ich hätte, wenn ich die obigen (loc. cit. 455—456) Betrachtungen angestellt hätte, mir die Mühe einer Neuberechnung der elektromotorischen Kräfte mit Hilfe meiner Formel ersparen können". Herr Jahn meint, ich hätte „die von ihm berechneten Ionenkonzentrationen, die sich mit grosser Annäherung der Gleichung der Dissociationsiso-

---

[1] In solchen Fällen kann man häufig mit Vorteil folgende Formel benutzen (C = Konzentration in Mol. k = eine Konstante, n Anzahl Ionen pro Molekel):

$$i = (1 + kC)(1 + (n-1)\alpha)$$

(vgl. Arrhenius, Diese Zeitschr, **2**, 498. 1888; Loomis, Physical Review **4**, 278. 1897). Da k positiv ist, und α mit steigender Konzentration stetig und anfangs sehr schnell, später viel langsamer abnimmt, so erhält i einen Minimalwert bei einer bestimmten Konzentration, was aus den Beobachtungen hervorgeht. Gegen Herrn Loomis möchte ich bemerken, dass ich dieses Minimum immer für reell gehalten habe.

therme fügen" zur Berechnung der Tabelle auf S. 36 benutzt. Dies ist nun nicht der Fall, sondern ich habe dabei die Ionenkonzentration aus der Leitfähigkeit berechnet. Jedenfalls ersehe ich in der Äusserung von Herrn Jahn eine Anerkennung der genügenden Übereinstimmung des i-Wertes mit dem Wert $(1 + \alpha)$. Übrigens ist die Übereinstimmung der Jahnschen Werte mit der Gleichung der Dissociationsisotherme (Ostwalds Gesetz), nach Herrn Hausrath (loc. cit. 51—53) noch recht mangelhaft, indem die Dissociationskonstante in dem untersuchten Gebiet im Verhältnis 1 : 2 sich ändert.

Wie unhaltbar die Stellung von Herrn Jahn nach der Ansicht von Herrn Hausrath ist, der die Jahnsche Untersuchung einer eingehenden Prüfung unterworfen hat, geht aus folgender Äusserung hervor. „Aus der annähernden Konstanz der (von Herrn Jahn berechneten) Dissociationskonstanten schliesst Jahn, dass durch seine Messungen die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes auch für starke Elektrolyte bewiesen sei. Dieser Schluss, der nicht nur mit den angeführten Gefrierpunktsbestimmungen (von Herrn Hausrath), sondern auch mit den meisten bis jetzt bekannten Thatsachen im Widerspruch steht, lässt sich vielleicht folgendem Einwand unterwerfen . . . . ." (loc. cit. 48).

Dass auch Herr Nernst sich bedeutend näher an die von Herrn Hausrath als an die von Herrn Jahn ausgesprochene Ansicht anschliesst, dürfte aus folgender Stelle (loc. cit. 599) hervorgehen. „Übrigens möchte ich erwähnen, dass Herr Hausrath, ein Schüler von mir, in einer demnächst erscheinenden Dissertation auf einige Anzeichen dafür hinweist, dass der osmotische Druck elektrisch neutraler Moleküle durch Gegenwart von Ionen modifiziert wird, und dass auch daher die bekannten Unregelmässigkeiten bei stark dissociierten Elektrolyten kommen [1]). Sollte sich dies bestätigen — zur Zeit lässt sich meines Erachtens dieser Beweis noch nicht in jeder Hinsicht überzeugend führen —, so würden also nur die von mir benutzten Formeln (*c*) und (*d*) „(die bekannten Nernstschen Formeln)" genau gültig bleiben, während (*a*), (*b*), (*e*) und (*f*) einer noch unbekannten Korrektion bedürfen würden." Aus dieser Äusserung ersieht man auch, dass die Behauptung von Herrn Nernst, dass „man selbstverständlich" mittels der Formeln (*b*), (*d*) und (*f*) „identische Resultate findet — immer natürlich die Gültigkeit der Prämissen vorausgesetzt" (loc. cit. 597), so gedeutet werden muss, dass eben die von Herrn Nernst

[1]) Es ist wohl zu bemerken, dass Herr Hausrath mit ebenso niedrigen Konzentrationsgraden wie Herr Jahn gearbeitet hat.

angewandten Prämissen (die Annahme der unbeschränkten Gültigkeit der Gasgesetze), nicht richtig sind.

Aus dem Gesagten dürfte zur Genüge hervorgehen, dass die von mir benutzte Formel exakt ist, und dass es berechtigt gewesen ist, in dem vorliegenden Fall $i = 1 + \alpha$ zu setzen. Dass ich nicht der Meinung bin, dass dies immer mit Vorteil geschehen kann, dürfte aus meiner Äusserung (loc. cit. 35) hervorgehen, dass es Fälle giebt, „wo i bei weitem nicht so schnell bei zunehmender Konzentration abnimmt wie $1 + \alpha$“ $\left(\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)$.

Die neuerdings erschienenen Bestimmungen elektromotorischer Kräfte von Herrn Lehfeldt, welcher auch nach der Formel (1) mit der Annahme $i = 1 + (n - 1)\alpha$ gerechnet hat, zeigen, dass i sowohl grösser (für $ZnCl_2$) als auch kleiner als $1 + (n - 1)\alpha$ (bei $ZnSO_4$) sein kann [1]. Dass bei höheren Konzentrationen $ZnCl_2$ einen grösseren osmotischen Druck hat, als man aus der Leitfähigkeit berechnet, war sehr wahrscheinlich, da naheverwandte Chloride ($CuCl_2$ und $MgCl_2$) sich ebenso verhalten. Dass $ZnSO_4$ in höheren Konzentrationen bedeutend niedrigere Werte des osmotischen Druckes ergiebt, als die aus der Leitfähigkeit berechneten, war aus Gefrierpunktsbestimmungen bekannt [2].

Herr Lehfeldt und ich sind unabhängig voneinander zu derselben Formel geführt worden, als wir nach einem Ausdruck suchten, welcher auf ein grösseres Gebiet als die Nernstsche Formel anwendbar sein sollte. Für grössere Konzentrationen kann vielleicht in vielen Fällen (z. B. für $ZnCl_2$, $LiCl$, $NaCl$, $MgCl_2$, $CuCl_2$, CaN_2O_6 etc.) der Ausdruck:

$$i = (1 + (n - 1)\alpha)(1 + kC)$$

gute Dienste leisten.

Herr Nernst scheint es übersehen zu haben, dass ich nicht für alle Fälle die Grössen i und $1 + (n - 1)\alpha$ identifizieren will, und geht in eine grosse Kritik darüber ein. Aber selbst wenn ich dies gethan hätte, so würde ich doch nur eine Annahme gemacht haben, nämlich die, dass $i = 1 + (n - 1)\alpha$ ist, und nicht drei, wie Herr Nernst behauptet (loc. cit. 598), aus welchen es folgen würde, dass das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz auf die von mir benutzten α-Werte anwendbar wäre. Wie unzutreffend diese Behauptung sich erweist, ersieht man daran, dass für KCl unter 0·2-norm. Konzentration $i = 1 + (n - 1)\alpha$ gesetzt werden kann, und es ist wohl zum Überfluss bewiesen, dass die aus der Leitfähigkeit berechneten α-Werte für KCl (bei Konzentrationen unter 0·2-norm.) sich nicht dem

[1] Lehfeldt, Diese Ztschr. **35**, 275—276 (1900); Phil. Mag. (6) **1**, 396 (1901).

[2] Vergl. Arrhenius, Diese Zeitschr. **2**, 496—498 (1888).

genannten Verdünnungsgesetz fügen. Damit fallen die vielen Berechnungen und Behauptungen der Herren Jahn und Nernst, wonach die von mir benutzte Formel mit der Nernstschen identisch wäre.

Will man so rechnen, als wären die Gasgesetze gültig, so erhält man nur in dem Falle dieselben Werte wie nach Formel (1), falls man folgendermassen verfährt. Man berechnet die Arbeiten, welche zum Transport von Ionen und von nicht-dissociierten Molekeln in dem Verhältniss, in welchem sie in der Lösung thatsächlich vorkommen, verbraucht werden. (Dabei wird es vorausgesetzt, dass wie im vorliegenden Fall $i = 1 + (n - 1)\alpha$ gesetzt werden kann, was für genügend verdünnte Lösungen zutrifft.) Dies habe ich mit meiner Äusserung auf S. 33 hervorheben wollen, eine Äusserung, welche von den Herren Jahn und Nernst (loc. cit. 453 und 599) in ganz anderem Sinne aufgefasst worden ist und zu vielen Bemerkungen Anlass gegeben hat. Ich habe die genannte Regel hervorgehoben, weil sie bei verschiedenen Rechnungen von Nutzen werden kann.

Ich glaube im Interesse der Sache zu handeln, wenn ich auf die anderen Äusserungen der Herren Jahn und Nernst, welche oft Nebensachen betreffen, nicht näher eingehe. Ich möchte nur den Wunsch aussprechen, dass Herr Jahn seine höchst interessanten Versuche fortsetzen möge, wenn sie auch nicht Beweise für die Verwendbarkeit des Ostwaldschen Gesetzes, sondern vielmehr für die Genauigkeit der Gleichung $\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ ergeben.

Anorganische Fermente. III.

Die Goldkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds.

Von

G. Bredig und W. Reinders.

(Mit 1 Figur im Text.)

Einleitung.

Schon in der ersten Mitteilung[1]): „Über anorganische Fermente", wurde erwähnt, dass kolloidales Goldsol, wie man es nach der elektrischen Methode des einen von uns erhalten kann, ebenso wie das Platin, besonders in alkalischer Lösung heftige katalytische Wirkung auf den Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds in Wasser und Sauerstoff ausübt. Zweck der folgenden Zeilen ist es, diese Wirkung des Goldes etwas näher kennen zu lehren, die zwar schon seit Thénard[2]) bekannt ist, sich aber erst mit dem fein dosierbaren kolloidalen Präparate eingehend und quantitativ systematisch verfolgen lässt, wie es bereits für die Platinkatalyse geschehen ist.

Die kolloidale Goldlösung wurde analog den Platinlösungen[3]) in der Weise erhalten, dass in einer kleinen Krystallisierschale unter Wasser zwischen Golddrähten von ungefähr 1 mm Durchmesser ein ruhiger Lichtbogen erzeugt wurde.

In reinem Leitfähigkeitswasser geht die Zerstäubung bei einer Stromstärke von 5—7 Ampère schlecht; das meiste Gold war grobkörnig und blieb beim Filtrieren auf dem Filter zurück. Bei 10 bis 12 Ampère geht die Zerstäubung besser und wurde eine dunkle, blaurote Lösung erhalten.

Viel besser aber gelingt die Zerstäubung in einer Lösung, welche schwach alkalisch ist. In einer 0·001-norm. Lösung von Natronlauge wurde bei einer Stromstärke von 8—10 Ampère eine tief dunkelrote, kolloidale Lösung erhalten, während nur wenig grobes zerstäubtes Gold auf dem Filter zurückblieb. In den ersten Tagen setzte diese Lösung noch etwas Gold ab, blieb dann aber konstant. Die Farbe

---

[1]) Bredig und Müller v. Berneck, Diese Zeitschr. **31**, 265 (1899).

[2]) Mém. de l'Acad. des Science **3**, 385 (1818). Vergl. Ostwald, Leipziger Dekanatsprogramm 1898. S. 13.

[3]) Vergl. Bredig, Anorganische Fermente S. 24. Verlag von W. Engelmann, Leipzig 1901.

änderte sich im Verlauf von einigen Monaten so, dass sie mehr blau wurde und am Ende blau-violett war.

Die Gehaltsbestimmung der Goldlösung geschah in der Weise, dass in 50 ccm derselben, die mit etwas Schwefelsäure versetzt waren, ein Strom Schwefelwasserstoff geleitet wurde. Nach einer Stunde war alles Gold als schwarzes Pulver gefällt. Es wurde abfiltriert, geglüht und als *Au* gewogen.

50 ccm enthielten 0·0073 g *Au*, das ist
1 g Atom *Au* in 1360 Litern.

Für die meisten Versuche war diese Lösung zu aktiv, weil zu konzentriert. Sie wurde deshalb mit den entsprechenden Quantitäten „Leitfähigkeitswasser“ verdünnt und bestimmte Volumina dieser Lösungen zu dem Reaktionsgemisch gesetzt.

Die Methode der Geschwindigkeitsmessung bei der Goldkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds war ganz dieselbe, welche durch Bredig und Müller von Berneck (l. c.) bei der Platinkatalyse befolgt ist.

Gewöhnlich wurden 10 ccm der verdünnten Goldlösung mit anderen Zusätzen und Leitfähigkeitswasser auf 20 ccm verdünnt und alsdann 10 ccm einer H_2O_2-Lösung zugefügt. Nach bestimmten Zeiten wurden dann je 2 ccm dieser Lösung unter Ansäuern mit Permanganat (0·00150 Mol $KMnO_4$ im Liter) titriert.

Die Versuche geschahen alle bei 25·00° im Ostwaldschen Thermostaten. Da die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Goldkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds in neutraler Lösung viel zu langsam verlief, so wurde dieselbe nur in alkalischer Lösung gemessen, in welcher die katalytische Wirkung des Goldes auf den Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds eine unvergleichlich grössere ist.

Einfluss der Alkalikonzentration auf die Goldkatalyse.

Um den Einfluss von Alkali auf die Goldkatalyse bei der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd zu studieren, wurde in folgender Versuchsreihe der Tabelle 1 stets dasselbe *Au*-Präparat verwendet, die Konzentration der Natronlauge im Gemisch aber variiert. Die ganze Versuchsreihe wurde in möglichst kurzer Zeit ausgeführt, damit die *Au*-Lösung als ungeändert betrachtet werden konnte. Ein Nullversuch, wobei die Zersetzung des H_2O_2 mit derselben Menge Alkali, aber ohne *Au* gemessen wurde, diente als Kontrolle, dass keine Verunreinigung der $NaOH$ die Beschleunigung hervorrief.

Tabelle 1.

H_2O_2 stets 0·045 Mol pro Liter.

Goldsol 7 Tage alt. Stets $^1/_{80000}$ *Au* im Liter.					Ohne Gold.	
t	*a—x*	0·4343 k_1	*a—x*	*a—x*	*t*	*a—x*
	1.		2.	3.		
		+ $^1/_4$ *NaOH*				
0	24·55		24·50	24·32	0	24·60
10	24·10	0·00079	24·05	23·90	10	24·48
30	23·35	0·00072	23·03	23·15	30	24·28
60	22·10	0·00076	21·70	21·60	60	24·02
90	20·70	0·00082	20·50	20·00	90	23·70
270	11·67	0·00120	12·94	11·75	270	21·40
330	9·10	0·00135	10·90	9·30	330	20·84
Zeit für 50% Umwandlung:		256′	285′	262′		
		+ $^1/_{16}$ *NaOH*				
0	23·90		23·75	23·85	0	24·25
5	22·25	0·0062	21·93	22·17	20	24·02
10	20·55	0·0065	20·20	20·50	40	23·78
30	14·25	0·0075	13·30	13·70	160	22·20
50	9·60	0·0080	8·65	9·00	205	22·00
70	6·75	0·0078	6·03	6·45		
190	1·02	0·0060	0·75	0·92		
Zeit für 50% Umwandlung:		34′	35′	37′		
		+ $^1/_{32}$ *NaOH*				
0	23·05		22·92	23·00	0	23·00
5	18·72	0·018	18·38	18·75	40	22·74
10	14·90	0·019	14·80	15·18	88	21·05
20	9·47	0·019	9·48	9·82	1000	4·00
30	6·60	0·018	6·20	6·38		
40	4·10	0·019	4·16	4·52		
50	2·58	0·019	2·78	3·00		
70	1·37	0·018	1·50	1·65		
150	0·20	0·014	0·20	0·23		
Zeit für 50% Umwandlung:		16′	17′	18′		
		+ $^1/_{64}$ *NaOH*				
0	23·35		23·00	23·45	0	23·44
5	18·93	0·018	18·75	18·90	50	22·75
10	14·70	0·020	14·50	14·70	68	22·45
20	7·55	0·024	7·69	7·90	240	18·45
30	4·00	0·029	3·79	4·09	360	15·80
40	1·08	0·033	1·19	1·40		
130	0·00		0·0			
Zeit für 50% Umwandlung:		14′	14′	14′		
		+ $^1/_{128}$ *NaOH*				
0	22·84		23·75	22·60	0	23·05
5	19·79	0·0128	20·40	19·25	30	22·55
10	16·20	0·0149	16·84	15·66	74	21·80
20	9·40	0·0193	10·14	9·32		
30	6·10	0·0191	4·57	4·20		
40	2·00	0·0214	2·28	1·93		
50	1·54	0·0234	1·10	0·85		
Zeit für 50% Umwandlung:		17′	18′	17′		

Goldsol 7 Tage alt. Stets $^1/_{80000}$ *Au* im Liter.					Ohne Gold.	
t	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$	$a-x$	$a-x$	t	$a-x$
	1.		2.	3.		
		$+\ ^1/_{200}\ NaOH$				
0	23·64		23·10	23·94	0	24·05
5	20·70	0·0114	20·35	21·40	780	16·27
15	15·40	0·0123	15·50	—		
25	10·45	0·0143	10·40	16·88		
35	5·90	0·0161	5·93	12·42		
45	3·90	0·0173	4·00	8·30		
55	1·27	0·0213	1·29	5·08		
65	0·62	0·0243	0·58	3·2		
Zeit für 50% Umwandlung:		22′	23′	(36′)		
		$+\ ^1/_{512}\ NaOH$				
0	23·00		22·90	22·50	0	23·70
10	19·50	0·0072	19·35	19·10	30	23·45
20	15·50	0·0086	15·70	15·70	190	22·70
30	12·40	0·0089	12·60	12·70	270	22·50
40	9·25	0·0099	9·45	—	590	19·50
50	6·90	0·0105	7·05	7·70		
Zeit für 50% Umwandlung:		33′	34′	34′		
		$+\ ^1/_{1000}\ NaOH$				
0	23·10		23·00	23·20		
20	20·05	0·0031	18·75	19·90		
60	14·70	0·0033	10·90	13·75		
80	12·50	0·0033	7·80	11·70		
100	11·25	0·0031	4·40	9·85		
Zeit für 50% Umwandlung:		98′	57′	82′		
		$+\ ^1/_{5120}\ NaOH$				
0	23·60		23·65	23·75	0	23·65
10	23·35	0·00046	23·30	23·60	40	23·75
40	22·67	0·00044	22·70	23·25	110	23·70
100	21·90	0·00032	21·45	22·55	1120	23·20
170	21·20	0·00028	20·50	21·80		
1120	13·45	0·00022	12·65	14·35		
Zeit für 50% Umwandlung:		(1300′)	(1200′)	(1400′)		
		$+\ ^1/_{60000}\ NaOH$ [1])				
0	23·82		23·80	23·90	0	23·80
60	23·65	0·000050	23·55	23·60	200	23·85
230	22·80	0·000082	22·55	22·90	1450	23·75
400	22·00	0·000086	22·23	22·15		
1400	17·15	0·000102	17·35	17·40		
Zeit für 50% Umwandlung:		(2500′ bis 3000′)				

In Tab. 1 ist die Zeit t in Minuten und die jeweilige Konzentration $a-x$ des H_2O_2 in ccm Permanganat angegeben. Die Geschwindigkeitskonstante k_1 ist nach der Gleichung für eine Reaktion

[1]) Alkaligehalt rührt hier nur aus der Goldsolherstellung her.

erster Ordnung[1]) berechnet worden. Die Goldmenge war stets $^1/_{80000}$ g-Atom pro Liter. Die Konzentration des Alkalis ist in g-Molen pro Liter angegeben. Schliesslich wurde in jedem Versuche die Zeit interpoliert, welche zur Zersetzung der ersten Hälfte (50 %) des ursprünglich vorhandenen H_2O_2 nötig war. Dieselbe muss uns als ein reziprokes Mass für die Reaktionsgeschwindigkeit dienen, da, wie man sieht, bei der Goldkatalyse ebensowenig wie bei der Platinkatalyse in alkalischer Lösung eine allgemeine kinetische Gleichung gültig ist. So zeigt in Tab. 1 k_1 nur bei Gegenwart von $^1/_{32}$ $NaOH$ eine befriedigende Konstanz, während bei den anderen $NaOH$-Mengen zumeist gerade wie bei alkalischem Platinsol ein sehr starker Gang dieser Konstanten mit dem Fortschreiten der Reaktion zu beobachten ist, der wohl von dem freiwerdenden Alkali herrührt. Eine Vorbehandlung des Goldsols mit alkalischem H_2O_2, um es mit Sauerstoff zu sättigen, beseitigte diesen Gang der Konstanten k_1 auch nicht.

Die je drei Parallelversuche stimmen bis zu $NaOH$-Verdünnungen von 200 Litern befriedigend überein, ihre Divergenz bei höheren Alkaliverdünnungen ist durch den Einfluss der Kohlensäure auf die Konzentration des OH-Ions, wie er sich ja auch bei elektrischen Leitfähigkeitsmessungen sehr störend bemerklich macht, verständlich.

Jedenfalls geht aus dieser Tabelle 1 die grösste Ähnlichkeit der Goldkatalyse mit der Platinkatalyse hervor, wie Tabelle 12 der erwähnten Arbeit von Bredig und Müller von Berneck beweist. Ebenso wie dort erweist sich hier die Katalyse als eine Funktion der zugesetzten Alkalimenge. Während die Wirkung des Goldes in neutraler, resp. saurer Lösung gegen die des Platins verschwindend klein ist, wird sie durch Alkalizusatz enorm gesteigert. Diese beschleunigende Wirkung des Alkalis geht aber beim Golde gerade wie beim Platin und bei Fermenten mit steigender Alkalikonzentration durch ein Maximum, und die Katalyse nimmt dann bei weiterem Alkalizusatz wieder recht erheblich ab. Wir erhalten nämlich folgende Tabelle 2 nach Tabelle 1.

Tabelle 2.

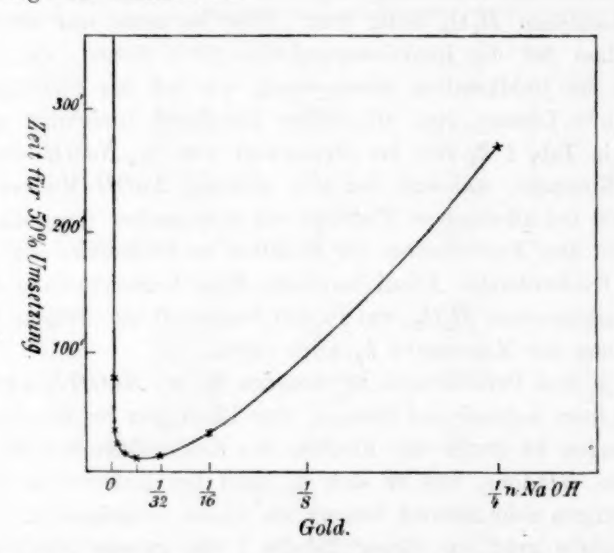
$0{\cdot}045\ H_2O_2 + 0{\cdot}0000125\ Au$.

Natronmenge:									
$^1/_{60000}$	$^1/_{5120}$	$^1/_{1000}$	$^1/_{512}$	$^1/_{200}$	$^1/_{128}$	$^1/_{64}$	$^1/_{32}$	$^1/_{16}$	$^1/_4$
Zeit in Minuten für 50% Umsetzung:									
2750	1300	79	34	23	17	14	17	35	268

---

[1]) Vergl. Bredig und Müller v. Berneck, loc cit. S. 282.

Die graphische Darstellung dieser Tabelle (Zeit als Ordinate, Natronlauge als Abscisse) giebt Fig. 1, welche der Fig. 1 für die alkalische Platinkatalyse in der citierten Arbeit von Müller von Berneck und Bredig sehr ähnlich ist.



Während also verdünntes Alkali die Goldkatalyse sehr stark befördert, wird diese durch konzentriertes Alkali erheblich gehemmt.

Einfluss der Goldmenge.

Gerade wie beim Platin wurde auch untersucht, wie die Katalyse unter sonst gleichen Umständen mit der Katalysatormenge pro Liter, also hier mit der Goldmenge, zunimmt. Zu diesem Zwecke wurden in Tabelle 3 und 4 zu derselben Menge H_2O_2 und $NaOH$ verschiedene Goldmengen gesetzt und die eintretenden Zersetzungsgeschwindigkeiten des H_2O_2 gemessen. Das Alkali war hierbei $^1/_{32}$-norm., das H_2O_2 ungefähr $^1/_{23}$-norm. C_{Au} bedeutet die Goldmenge in g-Atomen pro Liter des Reaktionsgemisches.

Tabelle 3.

Stets $^1/_{32}$ $NaOH$; *Au*-Sol 14 Tage alt.

$C_{Au} = {}^1/_{40000}$.

t	$a-x$	$a-x$	$a-x$
0	20·70	21·2	22·2
5	13·50	14·0	14·6

t	$a-x$	$a-x$	$a-x$
10	7·25	7·9	8·4
15	3·95	4·4	4·4
20	2·10	2·45	2·4
Zeit für 50% Umwandlung:	7·5′	7·6′	7·6′

$C_{Au} = {}^1/_{80000}$.

t	$a-x$	$a-x$	$a-x$
0	22·75	22·95	23·20
7	18·3	18·3	18·95
15	12·55	12·5	13·45
23	8·15	7·95	8·80
30	5·45	5·3	6·90
Zeit für 50% Umwandlung:	17′	16′	18′

$C_{Au} = {}^1/_{160000}$.

t	$a-x$	$a-x$
0	23·30	23·60
10	21·45	21·60
30	16·50	16·60
50	11·55	11·55
70	8·05	8·10
Zeit für 50% Umwandlung:	49·5′	49·0′

Tabelle 4.

Stets ${}^1/_{32}$ *NaOH*.

$C_{Au} = {}^1/_{80000}$			$C_{Au} = {}^1/_{160000}$		
t	$a-x$	$a-x$	t	$a-x$	$a-x$
0	21·7	22·45	0	21·60	21·80
5	15·35	15·60	6	17·50	17·55
10	9·65	10·30	12	14·45	14·75
15	5·80	6·45	25	9·80	10·40
20	3·45	3·97	37	6·20	7·35
25	2·05	2·50	65	2·90	3·05
Zeit für 50% Umwandlung:	8·8′	9·0′	Zeit für 50% Umwandlung:	22·5′	23·8′

$C_{Au} = {}^1/_{320000}$			$C_{Au} = {}^1/_{640000}$			$C_{Au} = 0$	
t	$a-x$	$a-x$	t	$a-x$	$a-x$	t	$a-x$
0	21·55	21·55	0	22·60	22·65	0	23·00
10	19·70	19·90	14	20·80	20·60	16	21·70
20	18·55	18·65	32	19·50	19·70	46	21·25
30	16·90	17·00	76	17·70	18·30	94	20·70
50	14·25	14·40	1030	0·15	0·0	1350	9·55
208	3·00	2·65					
Zeit für 50% Umwandlung:	78′	80′					

Zunächst ergiebt sich aus Tab. 4, dass der katalytische Einfluss von ${}^1/_{640000}$ g-Atom *Au* pro Liter noch sehr deutlich zu sehen ist durch den erheblichen Unterschied vom Nullversuch mit $C_{Au} = 0$. In einem Kubikzentimeter eines solchen Reaktionsgemisches machen

sich also noch 0·0003 Milligramm Gold katalytisch stark bemerklich.

Ferner zeigt sich beim Vergleich der Tab. 3 mit Tab. 4, dass den beiden verschiedenen Goldsolpräparaten bei gleicher *Au*-Konzentration (z. B. $C_{Au} = {}^1/_{80000}$) nicht gleiche katalytische Wirkung zukommt, dass dieselbe aber bei Parallelversuchen mit demselben Goldpräparat in verschiedenen Gefässen gleich ist, und dass auch für verschiedene Goldpräparate die Grössenordnung nicht sehr verschieden ist. Jedenfalls sind wir berechtigt, mit demselben Goldpräparat allgemeine quantitative Vergleiche der verschiedenen Versuchsreihen anzustellen, falls diese nur wenige Tage auseinander liegen.

So ergab dasselbe Goldsol für ${}^1/_{80000}$ *Au* und ${}^1/_{32}$ *NaOH* unter sonst gleichen Umständen die Umsetzungszeit für 50 %

in drei Parallelversuchen zu:	16′,	17′,	18′
und einige Tage später:	17′,	16′,	18′.
In einem anderen Falle waren die Zeiten:		8·0′,	7·8′
und einige Tage später:		8·3′,	8·1′.

Beim Stehen innerhalb mehrerer Wochen freilich ändern die Goldsole ihre Aktivität merklich.

Aus Tab. 3 u. 4 geht ferner dieselbe Erscheinung, wie für die Platinkatalyse, hervor, dass nämlich die katalytische Wirkung des Goldes ceteris paribus nicht seiner Menge pro Liter proportional ist, sondern schneller als diese wächst. Wenn sich die *Au*-Mengen wie $1 : {}^1/_2 : {}^1/_4$ änderten, verhielten sich in Tab. 3 die Zeiten gleicher Umsetzung wie 1 : 2·25 : 6·5 und in Tab. 4 wie 1 : 2·6 : 8·9. Wegen Anwesenheit des Elektrolyten *NaOH* gilt hier die von Bredig und Müller von Berneck (l. c.) gefundene empirische Formel für die Konzentrationsfunktion ebensowenig wie beim Platin.

Die Natronlauge wirkt nämlich, wie jeder Elektrolyt, bei genügender Konzentration koagulierend auf das Goldsol, wenn auch ganz unvergleichlich langsamer als Säuren und Salze. Daher geht die katalytische Wirkung des Goldes bei längerem Stehen mit Alkali erheblich zurück, und sie hängt von der „Inkubationsdauer" des Alkalis ab, d. h. von der Länge der Zeit, welche das Alkali mit dem Golde vor Zusatz des H_2O_2 in Berührung gestanden hatte, wie folgende Tabelle 5 beweist (S. 331).

Wie man sieht, ist beim längeren Stehen der Goldsole mit *NaOH* eine Verminderung der Aktivität, und zwar in den drei Parallel-

Tabelle 5.

Stets $^1/_{16}$ *NaOH*; $^1/_{40000}$ *Au*; $^1/_{23}$ H_2O_2.

Inkubationsdauer für *NaOH*: $^1/_2$ Stunde.

t	a—x	a—x	a—x
0	23·35	23·35	23·20
6	22·10	22·25	22·10
30	15·40	15·40	15·45
40	12·00	12·10	12·15
60	5·85	6·05	6·35
80	2·70	2·70	2·80
Zeit für 50% Umwandlung:	41′	41·5′	42′

Inkubationsdauer für *NaOH*: 18 Stunden.

t	a—x	a—x	a—x
0	23·50	23·50	23·60
5	23·20	23·15	23·30
40	20·85	18·35	20·60
70	17·35	13·20	16·65
90	14·30	9·95	13·25
110	11·45	6·90	9·80
Zeit für 50% Umwandlung:	107′	79′	99′

versuchen in recht ungleichem Masse eingetreten[1]), während die Parallelversuche nach kurzer Inkubationsdauer gut übereinstimmen. Es empfiehlt sich also, stets mit gleicher und nicht zu langer Inkubationszeit für *NaOH* zu arbeiten.

Einfluss von Elektrolyten.

Ebenso wie bei der Platinkatalyse ist auch bei der Goldkatalyse ein deutlicher Einfluss elektrolytischer Zusätze, die bekanntlich das Goldsol zum Koagulieren bringen, vorhanden.

Bredig und Müller von Berneck fanden (l. c. 306), dass Natriumphosphat die katalytische Aktivität des Platinsols vermindert, ebenso wird die Zersetzungszeit des H_2O_2 auch bei der Goldkatalyse durch Zusatz von 0·005 Mol Na_2HPO_4 pro Liter verdoppelt, wie Tabelle 6 zeigt.

Tabelle 6.

Stets $^1/_{32}$ *NaOH* + $^1/_{80000}$ *Au* + $^1/_{25}$ H_2O_2.

Ohne Phosphat.			+ $^1/_{200}$ Na_2HPO_4 (Inkubationszeit 3 Std.)		
t	a—x	a—x	t	a—x	a—x
0	19·85	19·7	0	21·60	21·70
5	12·90	14·4	6	17·15	17·00
10	7·90	7·15	10	14·40	13·90
15	4·60	3·9	15	11·05	10·60
20	2·70	2·1	20	8·45	7·95
			30	4·80	4·45
Zeit für 50% Umsetzung:	8·0′	7·′8	Zeit für 50% Umsetzung:	15·5′	14·6′

[1]) Vergl. in Übereinstimmung hiermit bei der Platinkatalyse: Bredig und Müller v. Berneck, loc. cit. S. 310.

Ebenso übte Zusatz von 0·01 Mol Chlorkalium pro Liter einen merklichen lähmenden Einfluss aus (Tabelle 7).

Tabelle 7.

Stets $^1/_{256}$ $NaOH$ + $^1/_{80000}$ Au + $^1/_{22}$ H_2O_2.

Ohne Chlorkalium.			+ $^1/_{100}$ KCl (Inkubationszeit Null)		
t	$a-x$	$a-x$	t	$a-x$	$a-x$
0	23·95	24·30	0	22·10	22·25
8	14·7	15·10	5	20·40	20·5
15·3	6·9	7·00	14	17·30	17·3
20·5	3·05	2·80	25	13·6	14·0
			34	10·6	10·6
			40	8·9	8·65
			50	6·2	5·8
Zeit für 50% Umsetzung:	10·5′	10·7′	Zeit für 50% Umsetzung:	33·5′	34′

Beim Platin hatten sich verdünnte Lösungen von Kaliumsulfat und Kaliumnitrat als ziemlich einflusslos erwiesen. Das gleiche Ergebnis zeigt uns Tabelle 8 und 9.

Tabelle 8.

Stets $^1/_{32}$ $NaOH$ + $^1/_{80000}$ Au + $^1/_{23}$ H_2O_2.

Ohne Kaliumsulfat.			+ $^1/_{200}$ K_2SO_4 (Inkubationszeit 2 Std.).		
t	$a-x$	$a-x$	t	$a-x$	$a-x$
0	20·5	20·3	0	19·75	19·65
5	12·3	12·9	5	12·50	12·10
10	7·05	7·55	10	7·50	7·00
15	3·9	4·20	15	4·35	3·90
20	2·45	2·40	20	2·60	2·20
Zeit für 50% Umsetzung:	6·8′	7·2′	Zeit für 50% Umsetzung:	7·6′	7·3′

Tabelle 9.

Stets $^1/_{32}$ $NaOH$ + $^1/_{80000}$ Au + $^1/_{24}$ H_2O_2.

Ohne Natriumnitrat.			+ $^1/_{100}$ $NaNO_3$ (Inkubationszeit 3 Std.).		
0	20·80	20·85	0	22·00	22·10
5	14·25	14·0	5	17·45	16·70
10	8·40	8·25	10	12·00	11·20
15	5·00	4·90	15	7·80	7·05
20	2·55	2·50	20	5·15	4·35
			30	2·00	1·55
Zeit für 50% Umsetzung:	8·3′	8·1′	Zeit für 50% Umsetzung:	11·2′	10·1′

Die „Vergiftung“ der Goldkatalyse.

Die Goldflüssigkeit hat sich bisher fast ganz analog der Platinflüssigkeit gezeigt. Es war interessant, zu untersuchen, ob diese Analogie sich auch bei den eigentümlichen Lähmungserscheinungen[1]) durch gewisse „Gifte“ ergeben würde.

[1]) Vergl. Bredig und Müller v. Berneck, Diese Zeitschr. **31**, 324 (1900); Bredig und Ikeda, Diese Zeitschr. **37**, 1 (1901).

Die Goldkatalyse ist aber nur in alkalischer Lösung bequem messbar, und die Versuche mit Platin waren zumeist in neutraler, resp. schwach saurer Lösung angestellt. Vollkommen vergleichbar würden daher unsere Versuche mit den früheren nicht sein. Es wurden daher jetzt gleichzeitig mit den Versuchen über Goldkatalyse oft auch Parallelversuche mit alkalischer Platinflüssigkeit angestellt.

Schwefelwasserstoff.

Nach Bredig und Müller von Berneck ist Schwefelwasserstoff eines der stärksten Platingifte. Nach unserem Befunde in Tabelle 10 ist er das ebenfalls in alkalischer Lösung und auch ausserdem ein sehr heftiges Gift für die Goldkatalyse.

Tabelle 10.

Stets $^1/_{22}\ NaOH + {}^1/_{22}\ H_2O_2$.

Stets $^1/_{80000}$ *Au*.			Stets $^1/_{270000}$ *Pt*.		
$C_{NaSH} = 0$ (Nullversuch).			$C_{NaSH} = 0$ (Nullversuch).		
t	*a—x*	*a—x*	*t*	*a—x*	*a—x*
0	21·7		0	17·6	17·80
5	15·35		4	11·2	12·05
10	9·65		8	7·85	7·90
15	5·80		12	5·15	5·30
20	3·45		17	3·05	3·10
25	2·05		22	1·75	1·80
Zeit für 50°/₀ Umsetzung:	8·9′.		Zeit für 50°/₀ Umsetzung:	6·7′	7·1′
$C_{NaSH} = 0·0000001$.			$C_{NaSH} = 0·0000001$.		
0	19·75	19·95	0	18·45	18·45
5	14·70	14·15	4	14·15	14·05
10	10·55	9·65	8	10·85	10·50
15	7·30	6·05	12	8·00	7·75
20	4·95	3·80	16	5·70	5·65
Zeit für 50°/₀ Umsetzung:	11·0′	9·7′	Zeit für 50°/₀ Umsetzung:	10′	9·8′
$C_{NaSH} = 0·000001$.			$C_{NaSH} = 0·000001$.		
0	21·80	22·50	0	21·00	21·10
5	19·40	19·90	5	17·55	17·40
10	16·40	17·05	10	14·50	14·35
15	13·10	13·70	15	11·90	11·50
20	9·70	10·20	20	9·50	9·10
26	6·40	6·80	30	5·80	5·45
42	2·00				
Zeit für 50°/₀ Umsetzung:	18′	18·2′	Zeit für 50°/₀ Umsetzung:	18′	17′
$C_{NaSH} = 0·0001$.			$C_{NaSH} = 0·0001$.		
0	23·30		0	23·40	23·25
7	23·25		7	23·00	22·95
15	22·05		15	22·45	22·55
23	20·75		23	21·25	21·60
31	20·45		31	19·10	19·10
38	19·95		38	17·95	17·80
45	19·5		45	17·00	17·10

Aus Tabelle 10 ersehen wir zunächst, dass auch in alkalischer Lösung das Platin relativ erheblich stärker katalysiert als Gold unter gleichen Umständen. Nahezu derselbe katalytische Effekt, wie von $^1/_{80000}$ *Au*, wird schon von $^1/_{270000}$ *Pt* erreicht. In saurer Lösung, wo das Gold fast gar nicht, das Platin aber noch sehr stark wirksam ist, wird dieser Unterschied noch sehr viel grösser.

Vor allem aber beweist Tabelle 10, dass in alkalischer Lösung sowohl für die Platinkatalyse wie für die Goldkatalyse die Reaktionszeit schon durch 0·000001 Mol H_2S pro Liter verdoppelt wird. Auch ein g-Atom Schwefel in zehn Millionen Litern Wasser (also in einer Verdünnung von 1 : 300000000) ist noch deutlich durch seine verzögernde Wirkung auf die Metallkatalyse bemerklich. Man ist zunächst geneigt, daran zu denken, dass Platin und Gold in Schwefelverbindungen übergeführt und dadurch unwirksam gemacht werden. Diese Erklärung ist nur deshalb unbefriedigend, weil die noch merklichen Giftmengen im stöchiometrischen Verhältnis zum Metall doch recht klein sind. Es würde ja freilich schon genügen, dass nur die Oberfläche des Metalls chemisch verändert oder bedeckt wird.

Es dürfte überhaupt so gut wie sicher sein, dass der Schwefelwasserstoff in den verdünnten Lösungen sofort oxydiert wird, und dass seine Oxydationsprodukte den lähmenden Einfluss ausüben[1]).

Wie bei der Platinkatalyse[2]) und bei Enzymen konnte auch bei der Goldkatalyse festgestellt werden, dass die Reihenfolge des Giftzusatzes einen wesentlichen Einfluss auf den Eintritt und die Grösse der Lähmung hat.

So ergiebt Tab. 11, die einen Parallelversuch zu der Messungsreihe in Tabelle 10 enthält, dass die Lähmung durch H_2S viel geringer, ja nahezu Null ist, wenn der Schwefelwasserstoff erst nach dem H_2O_2 zum Katalysator gebracht wird, als wenn der H_2S vor dem H_2O_2 zugesetzt wird, denn die Reaktionszeit ist dann anstatt 18·1′ nur 9·4.′

[1]) Wie erheblich übrigens Spuren eines Schwefelgehaltes die Katalyse beeinflussen können, geht daraus hervor, dass auch Zusatz von reinem destillierten Wasser, welches mit gestossenem, gewaschenem und ausgekochtem Stangenschwefel gekocht war, eine merkliche Verminderung der Goldkatalyse bewirkt. Diese Versuche waren auf Veranlassung des Herrn Prof. Ostwald unternommen worden, um womöglich so eine Bestimmung der Löslichkeit des Schwefels in Wasser zu erhalten, und zwar durch Vergleich mit der Wirkung bekannter *NaSH*-Mengen. Die so berechneten Löslichkeiten des Schwefels schwankten zwischen $^1/_{20000}$ bis $^1/_{500000}$ *S* pro Liter, doch kann die Lähmung auch von Reaktionsprodukten des Schwefels mit dem kochenden Wasser herrühren.

[2]) Vergl. Bredig und Ikeda, Diese Zeitschr. **37**, 1 (1901).

Tabelle 11.

$^1/_{32}\ NaOH + {}^1/_{23}\ H_2O_2 + {}^1/_{80000}\ Au + {}^1/_{1000000}\ NaSH.$

t	$a-x$	$a-x$
0	20·05	20·50
5	14·45	14·80
10	9·50	9·40
15	5·85	5·85
20	3·50	3·50
Zeit für 50% Umsetzung:	9·5′	9·2′

Trägt man übrigens aus Tabelle 10 die Versuche bei $C_{NaSH} = 0{\cdot}000001$ und $C_{NaSH} = 0{\cdot}0001$ mit $a-x$ als Ordinate und t als Abscisse graphisch auf, so erhält man Kurven mit deutlichem Krümmungswechsel, was auch auf „Erholung" des Goldes von der H_2S-Vergiftung hindeutet.

Blausäure.

Blausäure hat sich für die Enzymkatalyse ebenso wie für die Platinkatalyse[1]) des H_2O_2 als ein äusserst starkes Gift gezeigt. Das gleiche gilt auch nach Tabelle 12 für die Goldkatalyse. Da hier ohnehin ein Überschuss an Alkali vorhanden ist, wurde die Blausäure in Form von Cyankaliumlösung zugesetzt.

Tabelle 12.

Stets $^1/_{32}\ NaOH + {}^1/_{80000}\ Au + {}^1/_{23}\ H_2O_2.$

Nullversuch ohne KCN.	
t	$a-x$
0	19·75
5	14·25
10	9·60
15	6·05
20	3·85
Zeit für 50% Umsetzung:	9·8

$+ {}^1/_{50000000}\ KCN$.		
t	$a-x$	$a-x$
0	19·20	19·20
5	14·55	14·45
10	10·60	10·35
15	7·60	7·00
20	5·15	4·60
Zeit für 50% Umsetzung:	11·6′	11·2′

a. $+ {}^1/_{1000000}\ KCN$. Inkubationsdauer ½ Minute[2]).	
0	19·85
5	18·25
13	15·15
18	14·25
28	12·65
38	11·30
Zeit für 50% Umsetzung:	ungefähr 50′

b. $+ {}^1/_{1000000}\ KCN$. Inkubationsdauer 3·5 Stunden[2]).		
0	19·90	20·00
5	18·00	17·90
10	16·85	16·70
15	16·35	16·35
20	15·50	15·20
25	14·95	14·60
30	14·25	13·90
92	8·95	7·80
102	8·05	6·75
Zeit für 50% Umsetzung:	79	

---

[1]) Vergl. Bredig und Müller v. Berneck, Diese Zeitschr. **31**, 328—333; Bredig und Ikeda, Diese Zeitschr. **37**, 1 (1901).

[2]) Dies bedeutet, dass das KCN ½ Minute, resp. 3·5 Stunden mit der Goldflüssigkeit in Berührung war, ehe das H_2O_2 zugesetzt wurde.

c. Wie in Versuch a., aber H_2O_2 vor dem *Au* zum *KCN* gebracht:

t	$a-x$
0	18·00
5	12·40
10	7·90
15	4·60
20	2·95

Zeit für 50% Umsetzung: 8·7′

d. Von dem Versuche b. wurde der Rest (14 ccm) des Reaktionsgemisches stehen gelassen und am anderen Tage mit 1 ccm neuer H_2O_2-Lösung vermischt.

t	$a-x$
0	29·15
5	28·50
23	21·70
38	15·25
48	10·65
79	3·60

Zeit für 50% Umsetzung: 39′

+ $^1/_{10000}$ *KCN*.

t	$a-x$	$a-x$
0	20·50	20·25
5	20·55	20·15
10	20·55	20·10
20	20·40	20·05
41	20·35	20·05
183	20·20	19·90
290	19·90	19·40
1320	8·30	—

Bei der Frage, wie denn die starke lähmende Wirkung der Blausäure auf die Goldkatalyse zustandekommt, liegt es zunächst nahe, an die Auflösung des Goldes zu komplexem Kaliumgoldcyanür, $KAu(CN)_2$ zu denken. Dementsprechend zerstört nach Tab. 12 $^1/_{10000}$ Mol *KCN* die katalytische Wirkung von $^1/_{80000}$ *Au* völlig. Indessen steht dieser Erklärung die Schwierigkeit entgegen, dass die Mengen *KCN*, welche nach Tab. 12 schon sehr merklich lähmend sind, in zu kleinem stöchiometrischen Verhältnisse zu den vorhandenen Goldmengen stehen. Da 2*KCN* zur Auflösung von 1 *Au* nötig sind[1], so würde in Gegenwart von $^1/_{1000000}$ *KCN* nur $^1/_{2000000}$ *Au* in Maximo gelöst werden können, also nur 4% des vorhandenen Katalysators. Trotzdem wird hier die Reaktion von 9·8 Minuten auf 79 Minuten durch diesen *KCN*-Zusatz verzögert. Man kann höchstens einwenden, dass es gerade die feinsten Goldteilchen sind, welche zuerst gelöst werden, und dass diese gerade die relativ wirksamsten sind. Es lässt sich indessen zeigen, dass selbst ein grosser Überschuss an Gold durch eine viel geringere Menge *KCN*, welche bei weitem nicht zu seiner Auflösung hinreicht, katalytisch gelähmt wird. In Tabelle 13 wurde eine derartig hohe Goldkonzentration gewählt, dass trotz des *KCN*-Zusatzes noch die blaue Farbe des Goldes deutlich bestehen blieb. Trotzdem ist hier die Kata-

[1]) Und nicht 4*KCN*, wie es vorsehentlich in der citierten Monographie des einen von uns auf S. 72 heisst. Auch sind die dort angegebenen *Au*-Konzentrationen mit 2 zu dividieren.

lyse viel geringer (9·8 : 55), als in dem Nullversuch der Tabelle 12, wo nur die zehnmal geringere Goldmenge, die nicht mehr durch ihre Farbe erkennbar war, vorhanden war.

Tabelle 13.

$^1/_{32}\ NaOH + {}^1/_{8000}\ Au + {}^1/_{10000}\ KCN + {}^1/_{23}\ H_2O_2$.

t	$a-x$
0	19·4
3	18·1
8	16·4
12	15·6
17	14·55
28	12·80
42	11·05
167	3·65
Zeit für 50% Umsetzung:	55′.

Eine verdünnte farblose Goldlösung wirkt also ohne *KCN*-Zusatz erheblich stärker katalytisch, als eine konzentrierte noch deutlich gefärbt bleibende Goldlösung mit *KCN*-Zusatz.

Aus Tabelle 12 ist ferner zu ersehen, dass die „Inkubationszeit" des *KCN*-Zusatzes einen merklichen Einfluss auf die Grösse der Lähmung hat, denn die Umsetzungszeit stieg von 50′ auf 79′, wenn man die Inkubationsdauer von $^1/_2$ Minute auf 3·5 Stunden verlängerte.

Wie bei der Platinkatalyse[1]) ist ferner auch hier eine deutliche Erholung von der Vergiftung in den Versuchen *b* und *d* der Tab. 12 sichtbar[2]) und ferner in den Versuchen *a* und *c* der erhebliche Einfluss der Reihenfolge des Giftzusatzes, denn der *KCN*-Zusatz lähmt überhaupt nicht (vgl. Nullversuch der Tabelle 12 mit Versuch *c*), wenn das Gold nach dem H_2O_2 zum Reaktionsgemisch gesetzt wird.

Da in den früheren Arbeiten die *HCN*-Vergiftung des Platins nicht in alkalischer Lösung untersucht wurde, haben wir in der Tab. 14 diese Lücke ausgefüllt, um die Goldkatalyse auch in diesem Punkte mit der Platinkatalyse vergleichen zu können. Der zugehörige Nullversuch ohne Gift befindet sich in Tab. 10.

Also auch in alkalischer Lösung ist Blausäure ein heftiges Platingift, denn die Reaktionszeit steigt durch Zusatz von 0·000001 *KCN* von 6·9′ auf 14·2′.

---

[1]) Vergl. Bredig und Ikeda, Diese Zeitschr. **37**, 1 (1901).

[2]) Bekanntlich lässt sich Gold aus seinen Salzen durch Reduktion mit alkalischem H_2O_2 fällen. Vergl. Vanino und Seemann, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1968 (1899). *KCN*-Zusatz hindert diese Fällung.

Tabelle 14.

$^1/_{32}$ $NaOH$ + $^1/_{270000}$ Pt + $^1/_{23}$ H_2O_2 + $^1/_{1000000}$ KCN.

t	$a-x$	$a-x$
0	19·50	19·40
5	15·60	15·05
10	12·25	11·70
15	9·60	8·95
20	7·10	6·50
39	4·00	3·55
Zeit für 50% Umsetzung:	14·7′	13·8′

Natriumsulfit.

Bei der Untersuchung von Bredig und Ikeda[1]) hatte sich Natriumsulfit als ein mässiges Platingift ergeben. Ebenso zeigt sich eine mässige lähmende Wirkung desselben bei der Goldkatalyse des H_2O_2, indem es nach Tab. 15 in der Konzentration $^1/_{1000}$ Na_2SO_3, die Reaktionszeit bei $^1/_{80000}$ Au von 9′ auf 22′ verlängert.

Tabelle 15.

$^1/_{32}$ $NaOH$ + $^1/_{80000}$ Au + $^1/_{23}$ H_2O_2.

Ohne Na_2SO_3.			+ $^1/_{1000}$ Na_2SO_3.		
t	$a-x$	$a-x$	t	$a-x$	$a-x$
0	21·7	22·45	0	22·3	22·6
5	15·35	15·60	5	19·05	19·10
10	9·65	10·30	10	16·65	16·35
15	5·80	6·45	15	14·30	13·80
20	3·45	3·97	23	10·85	9·95
25	2·05	2·50	30	7·80	7·20
			38	5·50	4·95
Zeit für 50% Umsetzung:	8·8′	9·0′	Zeit der 50% Umsetzung:	22′	21′

Natriumthiosulfat.

Bei der Platinkatalyse in sauren und neutralen Systemen hatte sich $Na_2S_2O_3$ als ein sehr starkes Gift erwiesen. Bei der alkalischen Goldkatalyse haben wir nur eine recht mässige verzögernde Wirkung relativ konzentrierter $Na_2S_2O_3$-Lösungen nach Tab. 16 gefunden. In alkalischer Lösung ist bekanntlich die S-Abspaltung aus dem Thiosulfat erschwert und diese wahrscheinlich die Ursache der Katalysenlähmung, indessen ist auch ein komplexes Auronatriumthiosulfat und Auronatriumsulfit[2]) bekannt.

Die Erhöhung der Inkubationsdauer des $Na_2S_2O_3$ auf vier Stunden erhöhte die Zeit für 50% Umsetzung nur von 42′ auf 49′.

---

[1]) Diese Zeitschr. **37**, 1 (1901).

[2]) Dammer, Handbuch der organ. Chemie **3**, 770—771.

Tabelle 16.

Stets $^1/_{32}$ $NaOH + ^1/_{80000}$ $Au + ^1/_{18}$ H_2O_2.

Kein $Na_2S_2O_3$.			+ $^1/_{120}$ $Na_2S_2O_3$ (Inkubationszeit $^1/_2$ Min.)		
t	a—x	a—x	t	a—x	a—x
0	28·1	29·15	0	30·0	29·1
5	21·35	22·4	7	26·1	25·25
10	15·35	15·65	14	22·55	21·65
15	9·60	10·35	25	18·45	18·45
20	5·95	6·40	35	15·85	16·00
			50	13·50	13·50
			66	11·40	11·5
			195	4·30	4·30
Zeit für 50% Umsetzung:	8·8′	9·1′	Zeit für 50% Umsetzung:	41′	43′

Quecksilberchlorid.

Bei den früheren Untersuchungen hatte sich Sublimat in saurer und neutraler Lösung als eines der stärksten Platingifte herausgestellt. Dagegen zeigt Tabelle 17, dass die alkalische Goldkatalyse durch geringe Sublimatzusätze heftig beschleunigt wird.

Tabelle 17.

Stets $^1/_{32}$ $NaOH + ^1/_{24}$ H_2O_2.

a. + $^1/_{1000}$ $HgCl_2$ ohne Goldzusatz.			b. + $^1/_{80000}$ Au ohne Sublimatzusatz.		
t	a—x	a—x	t	a—x	a—x
0	22·20	22·15	0	20·80	20·85
20·5	18·65	18·95	5	14·25	14·00
40	17·75	17·75	10	8·40	8·25
60	17·00	17·25	15	5·00	4·90
			20	2·55	2·50
			Zeit für 50% Umsetzung:	8·3′	8·1′

c. + $^1/_{80000}$ Au + $^1/_{1000}$ $HgCl_2$ (Inkubationszeit Null).			d. + $^1/_{80000}$ Au + $^1/_{1000}$ $HgCl_2$ (Inkubationszeit 40′).		
t	a—x	a—x	t	a—x	a—x
0	15·50	14·85	0	9·7	9·75
5	9·50	7·05	4·5	2·5	2·3
10	6·00	3·55	7·5	1·05	0·9
15	3·80	1·80			
20	2·50	0·65			
Zeit für 50% Umsetzung:	7·2′	4·8′	Zeit für 50% Umsetzung: ungefähr 1′		

Wie man sieht, erhalten wir nach Tab. 17 das überraschende Resultat, dass Sublimat, anstatt die Goldkatalyse zu lähmen und die Zersetzung des H_2O_2 zu verzögern, in Gegenwart des Goldes eine starke Beschleunigung der Reaktion hervorruft. Der Anfangstiter, welcher im Nullversuch *a*) etwa 22 ccm Permanganat beträgt, ist in dem Versuche *c*) auf 15 und in dem Versuche *d*), wo das *Au* vor dem Zusatze des alkalischen H_2O_2 40 Minuten lang mit dem $HgCl_2$ in Berührung gestanden hatte, sogar schon auf 9·7 gesunken. Diese Verminderung kann nicht der Reaktion:

$$HgCl_2 + H_2O_2 + 2\,NaOH = Hg + O_2 + 2\,NaCl + 2\,H_2O$$

zugeschrieben werden, denn die Konzentration des H_2O_2 ist 40 mal grösser als die des Sublimats, letzteres verbraucht also zu seiner Reduktion nur so viel H_2O_2, als 0·55 ccm Permanganat entsprechen. Die grosse Titerabnahme muss aber der spontanen Zersetzung des H_2O_2 in H_2O und O_2 zugeschrieben werden, welche in der Zeit vor der ersten Titrierung (zwei Minuten) stattgefunden hatte. Sublimat allein katalysiert nur sehr wenig, wie Versuch *a* zeigt. Ohne $HgCl_2$ ist die Goldkatalyse in 8·2 Minuten zur Hälfte vollzogen, mit $HgCl_2$ in ungefähr einer Minute, also viel schneller. Durch die gleichzeitige Gegenwart von *Au* und $HgCl_2$ ist also in Versuch *d* eine neue katalytische Wirkung aufgetreten.

Qualitative chemische Versuche lehrten uns bald einige aufklärende Erscheinungen kennen: Eine genügend verdünnte Mischung von $NaOH$, $HgCl_2$ und *Au* bleibt klar, ebenso auch eine verdünnte Mischung von $NaOH$, $HgCl_2$ und H_2O_2, und zwar ohne sichtbare O_2-Entwickelung. Wird jetzt zu der ersten Mischung H_2O_2 oder zu der zweiten Mischung Goldsol zugesetzt, so bildet sich sofort eine grauweisse Trübung, und sogleich fängt eine lebhafte Sauerstoffentwickelung an. Macht man eine etwas stärkere alkalische Mischung von $HgCl_2$ und H_2O_2, so färbt sich der zuerst entstehende gelbe Oxydniederschlag bei *Au*-Zusatz sofort grau. Diese Fällung ist aber sehr fein und teilweise kolloidal, da sie auch nach wiederholtem Filtrieren noch durch das Filter geht.

Es ist bekannt, dass Quecksilberoxyd von Wasserstoffsuperoxyd reduziert werden kann[1]). Diese Reduktion wird also hier offenbar durch das Goldsol beschleunigt. Auch Platinsol hat dieselbe Wirkung[2]). Da Quecksilber alkalische H_2O_2-Lösung ebenfalls heftig katalysiert, so liegt hierin der Grund, warum wir oben durch $HgCl_2$-Zusatz eine Beschleunigung erhalten haben, indem das katalytisch reduzierte Quecksilber nunmehr die Rolle des Katalysators an Stelle des Goldes übernimmt und viel wirksamer als dieses ist.

Ohne H_2O_2-Zusatz hatte $HgCl_2$ keinen direkt sichtbaren Einfluss auf das Goldsol. Erst nach längerem Stehen wird die *Au*-Lösung in Gegenwart eines Überschusses von $HgCl_2$ mehr blaugrün, war aber auch nach zwei Tagen noch nicht koaguliert.

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchung sind kurz folgende:

1. Auch mit Goldsol lassen sich übereinstimmende quantitative Messungen der H_2O_2-Katalyse anstellen, welche

[1]) Vergl. z. B. Ladenburgs Handwörterbuch **13**, 119.

[2]) Vgl. auch ähnliche Beobachtungen von Ikeda, Diese Zeitschr. **37**, 57 (1901).

allgemeine quantitative Vergleiche gestatten, solange man die Vergleichsmessungen mit demselben Präparate ausführt.

2. In neutraler, resp. schwach saurer Lösung ist die katalytische Wirkung des Goldsols kaum merklich, wird aber durch Alkalizusatz enorm gesteigert, so dass die Wirkung von $^1/_{640000}$ g-Atom *Au* pro Liter noch recht deutlich sichtbar ist.

3. Ebenso wie bei der Platinkatalyse und der Enzymkatalyse steigt auch bei der Goldkatalyse die Geschwindigkeit des H_2O_2-Zerfalles bei konstanter Metallmenge mit steigendem Alkalizusatz nur bis zu einem Maximum und wird dann durch noch höhere Alkalikonzentration wieder verzögert.

4. Wie bei der Platinkatalyse gilt für die Goldkatalyse in alkalischer Lösung die kinetische Reaktionsgleichung erster Ordnung nicht allgemein.

5. Wie bei der Platinkatalyse nimmt auch bei der Goldkatalyse die Reaktionsgeschwindigkeit schneller als die Metallmenge zu.

6. Manche Elektrolyte, wie Na_2HPO_4, KCl, haben einen schwachen, aber deutlich vermindernden Einfluss auf die Aktivität des Goldes.

7. Wie beim Platin wird auch die Aktivität des Goldes durch äusserst geringe Spuren gewisser „Gifte" sehr stark vermindert. So ist bei $^1/_{80000}$ *Au* ein Zusatz $^1/_{10000000}$ Mol $NaHS$ oder von $^1/_{50000000}$ KCN noch eben durch seine verzögernde Wirkung erkennbar. Die Reihenfolge des Giftzusatzes ist sehr wesentlich für den Grad der erzielten Lähmung. Die Lähmung ist viel grösser, wenn das Gift zuerst in Abwesenheit des H_2O_2 mit dem *Au* in Berührung kommt. In Gegenwart von H_2O_2 „erholt" sich das Gold von der Lähmung durch diese Gifte, jedenfalls indem diese oxydiert werden. Auch Na_2SO_3 und $Na_2S_2O_3$ erwiesen sich als schwach lähmend für die Goldkatalyse in alkalischer Lösung.

8. Zusatz von Sublimat in alkalischer Mischung beschleunigt, anstatt zu lähmen, und zwar wegen des Eintrittes einer neuen Reaktion. Die Reduktion des Quecksilberchlorids mit alkalischem H_2O_2 wird nämlich durch Platinsol oder Goldsol ebenfalls beschleunigt, und so entsteht als Produkt dieser Reaktion ein neuer, sehr wirksamer Katalysator, der wahrscheinlich metallisches kolloidales Quecksilber ist. Über die Katalyse des H_2O_2 durch Quecksilber sind Untersuchungen in Gang.

Herrn Prof. Ostwald sprechen wir für sein freundliches Interesse an diesen Untersuchungen unseren besten Dank aus.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität, Herbst 1900.

Löslichkeit von Gasen in organischen Lösungsmitteln.

Von

Gerhard Just.

(Mit 6 Figuren im Text.)

Einleitung.

Die ersten genauen Messungen auf dem Gebiete der Gasabsorption wurden von Bunsen[1]) ausgeführt. Zusammen mit seinen Schülern untersuchte er die Löslichkeit der verschiedensten Gase in Wasser und Alkohol bei Temperaturen zwischen 0 und 20°. Als man dann an den Bunsenschen Zahlen einzelne Fehler fand, wurden die gleichen und ähnliche Messungen nochmals nach verfeinerten Methoden von mehreren Forschern wie Bohr und Bock[2]), Lubarsch[3]), Müller[4]), Roth[5]), Setschenow[6]), Steiner[7]), Timofejew[8]), L. M. Winkler[9]) und anderen angestellt. Dabei wurde das Gebiet nach zwei Richtungen hin ausgedehnt; einerseits wurden von Müller und Lubarsch Mischungen von Alkohol und Wasser untersucht, andererseits verwandten Setschenow, Steiner und andere als Flüssigkeiten wässerige Lösungen von Salzen. Hier tritt nun in der elektrolytischen Dissociation der Salzlösungen ein Faktor auf, der aus verschiedenen Gründen imstande ist, etwa vorhandene Gesetzmässigkeiten, welche die Gaslöslichkeit beherrschen könnten, zu verdecken. So wurde z. B. die schon mehrfach ausgesprochene Vermutung, dass zwischen den Absorptionskoëffizienten verschiedener Gase in den gleichen Flüssigkeiten Beziehungen bestehen, derart, dass die Zahlenreihen für verschiedene Gase einander parallel verlaufen, noch nie einer eingehenden Prüfung unterzogen. Die wenigen vorhandenen Zahlen für Wasser und Alkohol z. B. bestätigen diese Annahme durchaus nicht, indessen zeigen die Untersuchungen von Müller und Lubarsch in Gemischen dieser beiden

[1]) Lieb. Ann. **93**, 1.

[2]) Bohr und Bock, Wied. Ann. **44**, 318; Bohr, Wied. Ann. **62**, 644.

[3]) Wied. Ann. **37**, 524.

[4]) Wied. Ann. **37**, 24.

[5]) Diese Zeitschr. **24**, 114 (1897).

[6]) Diese Zeitschr. **4**, 117 (1889).

[7]) Wied. Ann. **52**, 275.

[8]) Diese Zeitschr. **6**, 141 (1890).

[9]) Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 1764.

Flüssigkeiten eine merkwürdige Parallelität, indem bei mehreren Gasen immer ein Minimum der Löslichkeit bei einem Gehalt von etwa 28 % Alkohol auftritt.

Die vorliegende Arbeit, organische, also einheitliche Lösungsmittel zu untersuchen, unternahm ich, da einerseits hier noch äusserst wenig bekannt ist, und man ausserdem wohl erwarten kann, es dabei mit möglichst einfachen Verhältnissen zu thun zu haben.

Vorversuche.

Bei der Untersuchung eines noch ziemlich unbekannten Gebietes kann man zwei verschiedene Wege einschlagen. Entweder bearbeitet man ein kleines Stück möglichst erschöpfend und durch ganz exakte Messungen, oder man sucht zunächst einmal das ganze Feld in grossen Zügen gewissermassen abzutasten. Der letzte Weg ist jedenfalls der interessantere, indem er es ermöglicht, eventuell vorhandene allgemeinere Gesetzmässigkeiten zu erkennen. Die einzige Bedingung für seine Anwendbarkeit ist die, dass die einzelnen zu ermittelnden Werte genügend weit auseinander liegen, um auch noch bei nicht völlig genauen Messungen Schlüsse ziehen zu können. Deshalb stellte ich zunächst eine Reihe von Voruntersuchungen an, um über die ungefähren Grössenverhältnisse orientiert zu sein. Dieselben wurden in einer gewöhnlichen, oben und unten mit Hähnen versehenen und durch einen Schlauch mit einem Manometerrohr verbundenen Gasbürette ausgeführt. Als Gase wandte ich Acetylen und Kohlensäure an und untersuchte damit die verschiedensten organischen Flüssigkeiten, die gerade im Laboratorium zur Hand waren. Auf Konstanthaltung und Einfluss der Temperatur wurde weiter nicht geachtet. Das Ergebnis war, dass die Absorptionskoëffizienten für verschiedene Lösungsmittel ganz bedeutende Unterschiede zeigen. So wird z. B. Kohlensäure von Eisessig beinahe siebenmal so stark absorbiert als von Wasser. Die Werte für andere Flüssigkeiten sind über das ganze Gebiet hin verteilt. Die Bedingung zur Ausführung der zweiten der oben angegebenen Arbeitsmethoden ist somit erfüllt. Ferner ergab die Untersuchung einiger Mischungen von gleichen Volumina zweier Lösungsmittel, dass in vielen Fällen die Löslichkeit genau das arithmetische Mittel zwischen den beiden Einzelwerten ist, bisweilen aber auch nach der einen oder anderen Seite hin abweicht. Bei diesen Vorversuchen kamen die Lösungsmittel mit dem als Sperrflüssigkeit dienenden Quecksilber in unmittelbare Berührung. Dabei tritt oft, z. B. bei Benzol, Toluol, Xylol, Acetophenon und anderen ein starkes Verschmieren ein, das wohl auf einer feinen Verteilung des

Quecksilbers in der Flüssigkeit beruht. Für die endgültigen Messungen musste also ein Apparat verwendet werden, bei dem durch Trennung des Gas- und des Absorptionsraumes eine solche Berührung vermieden wird.

Der Apparat.

Der von mir benutzte Apparat wurde von Ostwald angegeben und dann in besonders geeigneter Form von Timofejew und Steiner bei ihren Untersuchungen angewandt. Er besteht aus zwei Hauptteilen, der Gasbürette *A* (Fig. 1) und dem Absorptionsgefäss *B*, Fig. 3 die durch eine Kapillare miteinander verbunden sind. Die Dimensionen dieser beiden

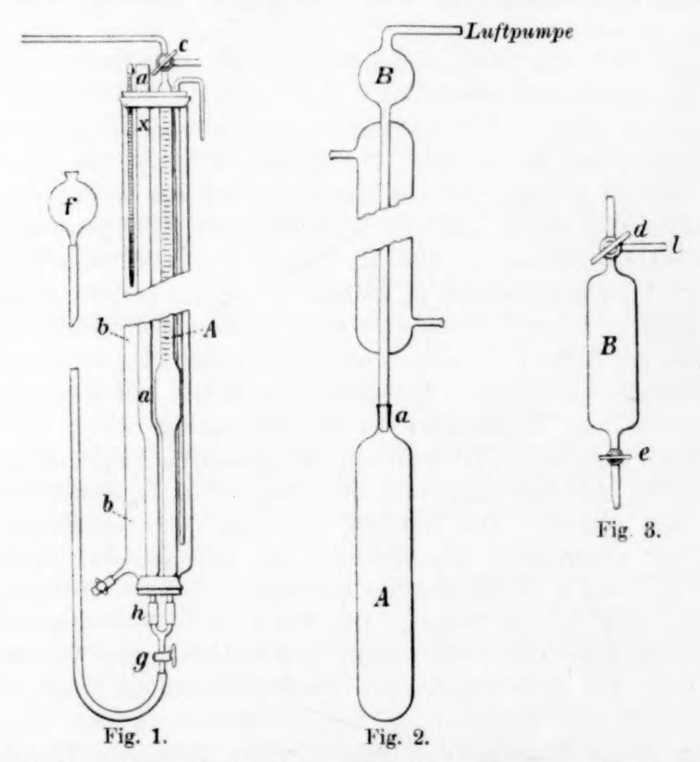


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Teile wurden ganz verschieden gewählt, je nach den gerade zu untersuchenden Gasen und Flüssigkeiten. Sie werden später bei den betreffenden Versuchen einzeln angegeben. Die Bürette ist mit einer Teilung in Kubikzentimetern versehen, deren Anfangspunkt beliebig ist, da es bei den Versuchen nur auf die Differez zweier Gasvolumina ankommt. Sie ist zusammen mit einem parallel laufenden, gleich starken

Manometerrohr *a* in einer weiten Glasröhre *b* angebracht. Diese ist mit Wasser gefüllt und hat den Zweck, die Temperatur des Gasraumes möglichst konstant zu halten und gegen momentane Änderungen der Zimmertemperatur zu schützen. Von Zeit zu Zeit wurde am unteren Ende der Röhre mit einer Luftpumpe ein starker Luftstrom eingeleitet, um das Wasser durchzurühren und oben und unten auf gleicher Temperatur zu erhalten. Am oberen Ende von *A* und *B* befinden sich die Dreiweghähne *c* und *d*. *B* ist unten durch einen Hahn *e* abgeschlossen und in eine Spitze ausgezogen. Der Hahn *g* und eine Druckschraube bei *h* ermöglichen es, mit Hilfe des verstellbaren Gefässes *f* jede beliebige Einstellung des Quecksilbers in den beiden Röhren zu erreichen. Als Kapillare verwandte ich eine solche aus dünnem Stahl, die in ein ziemlich dickes Bleirohr eingebettet war. Sie bewährte sich sehr gut, indem sie sich in jede beliebige Form biegen liess, und ein Durchbrechen niemals vorkam. An beiden Enden war der äussere Bleimantel ein Stück weit entfernt; die Stahlröhre passte knapp in die kapillaren Glasansätze der beiden Dreiweghähne und war dort mit Bergmannkitt verkittet.

Die Flüssigkeiten müssen vor dem Versuch möglichst vollständig entgast werden. Dies ist eine Operation, auf die alle Forscher eine ganz besondere Sorgfalt verwenden, und deren Ausführung mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist. In der Regel wird die entgaste Flüssigkeit dann durch einen Schlauch in das vorher ausgepumpte Absorptionsgefäss übergeführt. Im vorliegenden Fall nun sind zwei sehr erschwerende Umstände vorhanden. Einerseits muss eine Berührung der Lösungsmittel mit Gummi vermieden werden, da dieser von einigen derselben angegriffen wird, andererseits wird das Fett, mit dem die Hähne des evakuierten Gefässes geschmiert sind, von den Flüssigkeiten und ihren Dämpfen aufgelöst, und lässt sich dann ein Eindringen von Luft schwer vermeiden. Ich suchte daher meinen Zweck auf folgende Weise zu erreichen: etwa die doppelte Quantität der zu einem Versuch notwendigen Flüssigkeit wird in ein langes cylindrisches Gefäss *A* (Fig. 2) gebracht, das durch einen grossen sehr sorgfältig gearbeiteten Schliff *a* mit einem Rückflusskühler verbunden ist. An dessen oberen Ende ist eine Kugel *B* angeblasen, um ein Herausspritzen der Flüssigkeit zu vermeiden. Jetzt wird gleichzeitig das Gefäss *A* erhitzt und der Kühler oben mit einer kräftigen Wasserluftpumpe verbunden. Bald tritt heftiges Sieden ein, und nach einiger Zeit zeigt die Flüssigkeit das charakteristische metallische Klappern. Dann hört man mit dem Erwärmen auf und lässt unter fortgesetzter Bethätigung der Luftpumpe abkühlen. Das Einfüllen der Flüssigkeit geschieht auf folgende Art:

Ein weites Glasrohr wird mit Gummischlauch so am unteren Ende des Absorptionsgefässes befestigt, dass dessen Spitze ein Stück weit in das Glasrohr hineinragt. Man nimmt nun das Gefäss *A* vom Kühler ab, wobei jedes Umschütteln sorgfältig zu vermeiden ist, und hält es so unter das Schüttelgefäss, dass das Ende des Glasrohrs auf den Boden von *A* kommt. Dann wird schnell durch den Dreiweghahn die Luft aus *B* (Fig. 3) gepumpt und die Flüssigkeit gleichzeitig hinaufgesaugt. Vom Augenblick des Abnehmens vom Kühler befindet sich im Gefäss *A* (Fig. 2) über der Flüssigkeit wieder Luft von Atmosphärendruck. Ein Hineindiffundieren bis in die unteren, allein zum Versuch notwendigen Teile ist in kurzer Zeit nicht möglich. Wohl aber könnten beim Hinaufsaugen durch Wirbelbildung auch die oberen Schichten mitgerissen werden. Dass dies bei genügender Höhe der Flüssigkeitssäule nicht der Fall ist, liess sich zeigen, indem bei einigen Vorversuchen die oberen Teile mit etwas Farbstoff versetzt wurden. Ein anderer Nachteil besteht darin, dass während des Aufsaugens die Flüssigkeit allerdings nur an der Oberfläche mit Luft in Berührung ist. Indessen wird bei einer guten Pumpe das Absorptionsgefäss schnell ziemlich stark evakuiert, während das Nachströmen der Flüssigkeit sehr viel langsamer stattfindet, so dass die berührende Luftschicht unter kleinem Druck steht, und der Fehler dadurch ausserordentlich gering wird.

Gang der Versuche.

Durch Heben des Gefässes *f* wird zuerst die Gasbürette bis zum Dreiweghahn *c* mit Quecksilber gefüllt. Ausserdem sorgt man dafür, was mit Hilfe der Druckschraube *h* zu erreichen ist, dass im Steigrohr das Quecksilber etwa bei *x* steht. Nachdem dann der Hahn *g* quergestellt ist, kann *f* wieder gesenkt werden. Jetzt lässt man aus dem Gasentwickelungsapparat das Gas durch eine Waschflasche *e*, in der es sich mit den Dämpfen der zu untersuchenden Flüssigkeit sättigt, weiter durch die Kapillare und dann bei *l* in die Luft austreten. Wenn nach etwa $^1/_2$ stündigem Durchleiten das Gas rein und luftfrei ist, wird durch Drehen des Hahnes *c* die Verbindung des Gasapparates mit der Bürette hergestellt. Durch vorsichtiges Öffnen von *g* lässt man jetzt das Quecksilber nach unten laufen und das Gas eintreten. Ist in der Bürette etwa die *x* gegenüber liegende Stelle erreicht, so entfernt man auch den Quetschhahn *h*; dann läuft das Quecksilber aus beiden Röhren gleichzeitig ab, und man kann an der Niveaudifferenz sehen, unter welchem Druck das einströmende Gas steht. Reguliert

man die Gasentwickelung so, dass hierbei immer etwas Überdruck in der Bürette herrscht, so bietet dies den Vorteil, dass etwa vorhandene kleine Undichtigkeiten in den Zuleitungsröhren nichts schaden, da höchstens Gas austreten, aber keine Luft eintreten kann. Ist die Bürette gefüllt, so wird das Gas wieder seinen alten Weg abgeleitet und nach Gleichstellung der beiden Quecksilberniveaus *g* quergestellt. Dann wird, während man die Gasentwickelung kurze Zeit unterbricht, das Absorptionsgefäss in der oben angegebenen Weise gefüllt. Die Temperatur der eingefüllten Flüssigkeit muss etwas niedriger sein, als die des Thermostaten, in den dann das ganze Gefäss gesenkt wird. In diesem dehnt sich die Flüssigkeit bei der Erwärmung etwas aus; deshalb lässt man den unteren Hahn *e* offen und schützt ihn gegen das Eindringen des Thermostatenwassers durch ein mit einem gespaltenen Gummipfropfen befestigtes Becherglas. Die sich ausdehnende Flüssigkeit kann nun in das Glas abtropfen. Ein Hineindiffundieren von Luft durch die etwa 5 cm lange Spitze ist ausgeschlossen. Während das Absorptionsgefäss die Temperatur des Thermostaten annimmt, geht wieder ein langsamer Gasstrom durch die Kapillare. Hat der Ausgleich stattgefunden, so wird schnell, nachdem das Gasvolum und seine Temperatur abgelesen sind, das Gefäss aus dem Thermostaten genommen, das Becherglas entfernt und der Hahn *e* geschlossen. Darauf unterbricht man den Gasstrom und dreht die beiden Dreiweghähne so, dass nur die Bürette mit der Kapillare und dem Schüttelgefäss in Verbindung steht. Dann setzt man das Gas unter einen kleinen Überdruck, öffnet *e* und lässt etwas Flüssigkeit in ein kleines am Hals graduiertes Kölbchen auslaufen. Die enge Spitze des Schüttelgefässes bleibt dabei immer vollständig gefüllt. Nachdem *e* geschlossen und das Becherglas angebracht ist, senkt man ***B*** wieder in den Thermostaten. Jetzt wird unter Wasser kräftig geschüttelt, wobei *d* schief zu stellen ist, damit keine Flüssigkeit durch den Hahn an die Verkittungsstelle hinaufspritzt. Hierauf muss sehr sorgfältig geachtet werden, da der Kitt leicht aufgelöst wird, und besonders, weil sonst dort ganz unkontrollierbare Dampfdrucke entstehen. Von Zeit zu Zeit wird das Schütteln unterbrochen, *d* wieder zurückgedreht und die infolge der Absorption entstehende Druckverminderung durch Nachlassen von Quecksilber wieder ausgeglichen. Sobald nach öfterem Schütteln eine Abnahme des Gasvolums nicht mehr stattfindet, werden wieder Volum, Temperatur und Barometerstand abgelesen, und der Versuch ist beendet. Jetzt kann ***B*** in einen zweiten Thermostaten gebracht und die Absorption bei einer anderen Temperatur bestimmt werden. Die notwendige Dauer des

Schüttelns und damit die Geschwindigkeit, mit der der Gleichgewichtszustand erreicht wird, ist sehr verschieden, beträgt aber höchstens 10 bis 12 Minuten. Sie hängt in erster Linie natürlich von der Menge des Lösungsmittels ab, variiert aber ausserdem von Flüssigkeit zu Flüssigkeit und ist ferner von der Natur des Gases abhängig.

Berechnung der Versuche.

In den meisten der früheren Arbeiten sind als für die vorliegenden Erscheinungen charakteristische Grössen die von Bunsen eingeführten Absorptionskoëffizienten berechnet. Von Ostwald wurde dann an deren Stelle die sogen. Löslichkeit eingeführt, eine Grösse, deren Bedeutung sich unmittelbar aus dem Henryschen Gesetz ergiebt. Wenn wir eine mit einem Gas gesättigte Flüssigkeit im Gleichgewicht mit diesem seinerseits mit Dampf gesättigten Gas haben, so besagt das Gesetz, dass dann bei wechselndem Druck für eine gegebene Temperatur das Verhältnis zwischen der Konzentration des Gases in der Flüssigkeit und der des Gases im Dampfraum eine Konstante ist. Dieses Konzentrationsverhältnis ist die Ostwaldsche Löslichkeit. Der Bunsensche Absorptionskoëffizient wird aus ihr durch Division mit $(1 + \alpha t)$ erhalten, d. h. Bunsen reduziert die gemessenen Gasvolumina auf 0°. Den Gefrierpunkt des Eises als Vergleichstemperatur[1]) anzunehmen, dafür liegt kein Grund vor; jede andere Temperatur könnte zu demselben Zweck dienen. Der Sinn einer solchen Reduktion liegt darin, dass dann bei verschiedenen Temperaturen gemessene Absorptionskoëffizienten sich direkt wie die aufgelösten Gewichtsmengen des Gases verhalten.

Die Bedeutung der Löslichkeit tritt auf folgende Weise besonders klar hervor. Haben wir zwei verschiedene mit demselben Gas unter gleichen Bedingungen gesättigte Flüssigkeiten, so müssen beide in Bezug auf dies Gas miteinander im Gleichgewicht sein, d. h. der Intensitätsfaktor der chemischen Energie des Gases muss in beiden derselbe sein. Die Löslichkeiten sind demnach direkt die Verteilungskoëffizienten für die Kapazitätsfaktoren der chemischen Energie des gelösten Gases.

Wir wollen jetzt sehen, wie die am Apparat gemessenen Grössen zur Berechnung der Löslichkeit l verwendet werden. Bezeichnen wir mit c_{fl} und c_g die Konzentrationen des Gases in der Flüssigkeit und im Gasraum, so ist nach obiger Definition:

$$l = \frac{c_{fl}}{c_g}. \tag{1}$$

[1]) Ostwald, Grundriss der allgem. Chemie, S. 315.

Es sei nun V_{fl} das nach dem Ablassen in den Messkolben im Schüttelgefäss zurückbleibende Flüssigkeitsvolum. Dann ist:

$$c_{fl} = \frac{\text{Mole Gas in der Flüssigkeit}}{V_{fl}}. \tag{2}$$

Bezeichnen wir weiter das in der Bürette zu Anfang des Versuchs bei der absoluten Temperatur T_{b_1} abgelesene Volum mit V_{b_1}, das Volum und die Temperatur nach Beendigung des Versuchs mit V_{b_2} und T_{b_2}. Bei der Absorption ist nun nicht die ganze Differenz $(V_{b_1} - V_{b_2})$ in die Flüssigkeit hineingegangen, sondern es ist davon noch abzuziehen das Volum V_a des Dampfraumes im Absorptionsgefäss, das sich bei der Temperatur T_a, der des Thermostaten befindet. V_a ist gemessen durch die abgelassene Flüssigkeitsmenge. Wir wollen aber nicht das verschwundene Volum, sondern die Anzahl der in Lösung gegangenen Mole wissen. Wir benutzen dazu die Gleichung:

$$pV = mRT, \tag{3}$$

wo m die Gesamtanzahl der in V enthaltenen Mole bedeutet. Dies m setzt sich in unserem Fall immer zusammen aus Molen des Dampfes und Molen des Gases, also:

$$m = m_g + m_d. \tag{4}$$

Mit Hilfe der Gleichungen (3) und (4) lassen sich jetzt die oben erwähnten Volumina ausdrücken:

$$\left.\begin{aligned} V_{b_1} &= (mg_{b_1} + md_{b_1})\frac{RT_{b_1}}{p} \\ V_{b_2} &= (mg_{b_2} + md_{b_2})\frac{RT_{b_2}}{p} \\ V_a &= (mg_a + md_a)\frac{RT_a}{p} \end{aligned}\right\}. \tag{5}$$

Dabei ist p gleich dem herrschenden Barometerstand, da ja die Volumina im Apparat alle bei Atmosphärendruck abgelesen werden. Aus den Gleichungen (5) berechnet sich dann die Gesamtzahl der bei der Absorption in die Flüssigkeit gegangenen Gasmole als:

$$\text{Mole in der Flüssigkeit} = mg_{b_1} - mg_{b_2} - mg_a =$$

$$= \left(\frac{pV_{b_1}}{RT_{b_1}} - md_{b_1}\right) - \left(\frac{pV_{b_2}}{RT_{b_2}} - md_{b_2}\right) - \left(\frac{pV_a}{RT_a} - md_a\right). \tag{6}$$

Die Grössen m_d können wir entfernen mit Hilfe der den entsprechenden Temperaturen zugehörigen Dampfdrucke der Flüssigkeit. Diese bezeichnen wir mit h_{b_1}, h_{b_2} und h_a, nehmen ferner für p den Barometerstand b und setzen den veränderten Wert von Gleichung (6) in Gleichung (2) ein. Dann erhält man:

$$c_\beta = \frac{\frac{V_{b_1}}{RT_{b_1}} \frac{b-h_{b_1}}{b} - \frac{V_{b_2}}{RT_{b_2}} \frac{b-h_{b_2}}{b} - \frac{V_a}{RT_a} \frac{b-h_a}{b}}{V_\beta}. \quad (2a)$$

Ferner ist:

$$c_g = \frac{\text{Mole Gas in } V_a}{V_a} = \frac{\frac{pV_a}{RT_a} - md_a}{V_a} = \frac{b-h_a}{b} \frac{1}{RT_a}. \quad (7)$$

Nach einigen Vereinfachungen wird demnach die Schlussformel:

$$l = \frac{c_\beta}{c_g} = \frac{V_{b_1} \frac{T_a}{T_{b_1}} \frac{b-h_{b_1}}{b-h_a} - V_{b_2} \frac{T_a}{T_{b_2}} \frac{b-h_{b_2}}{b-h_a} - V_a}{V_\beta}. \quad (1a)$$

Geht man in der Art, wie oben beschrieben, von der ersten Temperatur auf andere über, so ist dann in der Formel für V_a nicht mehr das Volum der abgelassenen Flüssigkeit zu setzen, sondern es ist noch die dabei erfolgende Ausdehnung, resp. Zusammenziehung der Flüssigkeit und die entsprechende Volumänderung des Schüttelgefässes in Betracht zu ziehen.

Nach der Formel (1a) sind die Resultate berechnet worden.

Als Beispiel werde die Berechnung der Löslichkeit von CO in Aceton gegeben (siehe Tabelle S. 351 und 352).

Die notwendigen Dampfdrucke sind den Arbeiten von Ramsay und Young und Regnault entnommen. Bei Flüssigkeiten, deren Dampfdrucke nicht gemessen waren, wurden dieselben mit Hilfe der Formel von Dühring oder grösstenteils aus der Regel von Ramsay und Young berechnet. Dieselbe sagt: Wenn T_1 und T_2 die Siedetemperaturen zweier Flüssigkeiten in absoluter Zählung bei Atmosphärendruck sind, und T_1' und T_2' dieselben bei irgend einem anderen Druck, so ist:

$$\frac{T_1'}{T_2'} = \frac{T_1}{T_2} + c(T_1' - T_1),$$

wo c eine für die Flüssigkeit spezifische Konstante ist. Für nahe verwandte Stoffe wird c sehr klein, so dass das Glied $c(T_1' - T_1)$ zu vernachlässigen ist. Dann hat man:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_1'}{T_2'}.$$

Sind die Drucke der Flüssigkeit 1 bekannt, und will man den Dampfdruck der Flüssigkeit 2 bei irgend einer Temperatur T_2' wissen, so ergiebt demnach die Formel die Temperatur T_1', bei der die Flüssigkeit 1 den gesuchten Druck hat.

I. Thermostat.

$b = 746{\cdot}00$
$V_{b_1} = 68{\cdot}64$
$V_{b_2} = 34{\cdot}71$
$T_a = 298{\cdot}05$
$T_{b_1} = 292{\cdot}5$
$T_{b_2} = 292{\cdot}4$
$V_{fl} = 101{\cdot}98 - 20{\cdot}00 = 81{\cdot}98$
$V_a = 20{\cdot}00$
$h_a = 230{\cdot}82$
$h_{b_1} = 175{\cdot}50$
$h_{b_2} = 171{\cdot}73$

746·00
230·82
$515{\cdot}18 = b - h_a$

746·00
175·50
$570{\cdot}50 = b - h_{b_1}$

746·00
174·73
$571{\cdot}27 = b - h_{b_2}$

$l\ 68{\cdot}64 = 1{\cdot}8366$
$l\ 570{\cdot}50 = 2{\cdot}7563$
$l\ 298{\cdot}05 = 2{\cdot}4743$
7·0672
5·1781
$nl\ 1{\cdot}8891 = 77{\cdot}47$

$l\ 292{\cdot}5 = 2{\cdot}4661$
$l\ 515{\cdot}18 = 2{\cdot}7120$
5·1781

$l\ 34{\cdot}71 = 1{\cdot}5404$
$l\ 571{\cdot}27 = 2{\cdot}7568$
$l\ 298{\cdot}05 = 2{\cdot}4743$
6·7715
5·1780
$nl\ 1{\cdot}5935 = 39{\cdot}22$

$l\ 292{\cdot}4 = 2{\cdot}4660$
$l\ 515{\cdot}18 = 2{\cdot}7120$
5·1780

77·47
39·22
38·25
20·00
18·25

$l\ 18{\cdot}25 = 1{\cdot}2613$
$l\ 81{\cdot}98 = 1{\cdot}9137$
$nl\ 0{\cdot}3476 - 1 = l_{25\cdot05} = 0{\cdot}2226$

II. Thermostat.

$b = 746$
$V_{b_1} = 68{\cdot}64$
$V_{b_2} = 31{\cdot}47$
$T_a = 293{\cdot}65$
$T_{b_1} = 292{\cdot}5$
$T_{b_2} = 292{\cdot}4$
$V_{fl} = 101{\cdot}98 - 20{\cdot}57 = 81{\cdot}41$
$V_a = 20{\cdot}57$
$h_a = 186{\cdot}22$
$h_{b_1} = 175{\cdot}50$
$h_{b_2} = 174{\cdot}73$

746
186·22
$559{\cdot}78 = b - h$

$l\ 68{\cdot}64 = 1{\cdot}8366$
$l\ 570{\cdot}50 = 2{\cdot}7563$
$l\ 293{\cdot}65 = 2{\cdot}4679$
7·0608
5·2141
$nl\ 1{\cdot}8467 = 70{\cdot}26$

$l\ 292{\cdot}5 = 2{\cdot}4661$
$l\ 559{\cdot}78 = 2{\cdot}7480$
5·2141

$l\ 31{\cdot}47 = 1{\cdot}4979$
$l\ 571{\cdot}27 = 2{\cdot}7568$
$l\ 293{\cdot}65 = 2{\cdot}4679$
6·7226
5·2140
$nl = 1{\cdot}5086 = 32{\cdot}25$

$l\ 292{\cdot}4 = 2{\cdot}4660$
$l\ 559{\cdot}78 = 2{\cdot}7480$
5·2140

70·26
32·25
38·01
20·57
17·44

$l\ 17{\cdot}44 = 1{\cdot}2415$
$l\ 81{\cdot}41 = 1{\cdot}9107$
$nl\ 0{\cdot}3308 - 1 = l_{20\cdot65} = 0{\cdot}2142$

I. Thermostat.

$b = 746$
$V_{b_2} = 68{\cdot}23$
$V_{b_2} = 34{\cdot}49$
$T_a = 298{\cdot}05$
$T_{b_1} = 292{\cdot}15$
$T_{b_2} = 292{\cdot}15$
$V_{fl} = 101{\cdot}98 - 20{\cdot}00 = 81{\cdot}98$
$V_a = 20{\cdot}0$
$h_a = 230{\cdot}82$
$h_{b_1} = 172{\cdot}69$
$h_{b_2} = 172{\cdot}69$

746
230·82
515·18

746
172·69
573·31

68·22
34·49
$33{\cdot}73 = V_{b_1} - V_{b_2}$

$l\ 33{\cdot}73 = 1{\cdot}5280$
$l\ 298{\cdot}05 = 2{\cdot}4743$
$l\ 573{\cdot}31 = 2{\cdot}7584$
6·7607
5·1776
$nl\ 1{\cdot}5831 = 38{\cdot}29$
20·00
18·29

$l\ 515{\cdot}18 = 2{\cdot}7120$
$l\ 292{\cdot}15 = 2{\cdot}4656$
5·1776

$l\ 18{\cdot}29 = 1{\cdot}2622$
$l\ 81{\cdot}98 = 1{\cdot}9137$
$nl\ 0{\cdot}3485 - 1 = l_{25\cdot05} = 0{\cdot}2231$

II. Thermostat.

$b = 746$
$V_{b_1} = 68{\cdot}22$
$V_{b_2} = 31{\cdot}29$
$T_a = 293{\cdot}65$
$T_{b_1} = 292{\cdot}15$
$T_{b_2} = 292{\cdot}10$
$V_{fl} = 101{\cdot}98 - 20{\cdot}57 = 81{\cdot}41$
$V_a = 20{\cdot}57$
$h_a = 186{\cdot}22$
$h_{b_1} = 172{\cdot}69$
$h_{b_2} = 172{\cdot}28$

746
186·22
559·78

746
172·28
573·72

$l\ 68{\cdot}22 = 1{\cdot}8339$
$l\ 293{\cdot}65 = 2{\cdot}4679$
$l\ 573{\cdot}31 = 2{\cdot}7584$
7·0602
5·2136
$nl\ 1{\cdot}8466 = 70{\cdot}25$

$l\ 559{\cdot}78 = 2{\cdot}7480$
$l\ 292{\cdot}15 = 2{\cdot}4656$
5·2136

$l\ 31{\cdot}29 = 1{\cdot}4954$
$l\ 293{\cdot}65 = 2{\cdot}4679$
$l\ 573{\cdot}72 = 2{\cdot}7587$
6·7220
5·2135
$nl\ 1{\cdot}5085 = 32{\cdot}25$
38·00
20·57
17·43

$l\ 559{\cdot}78 = 2{\cdot}7480$
$l\ 292{\cdot}10 = 2{\cdot}4655$
5·2135

$l\ 17{\cdot}43 = 1{\cdot}2412$
$l\ 81{\cdot}41 = 1{\cdot}9107$
$nl\ 0{\cdot}3305 - 1 = l_{20\cdot65} = 0{\cdot}2140$

Zusammenstellung.

I. Thermostat $t = 25{\cdot}05$.
$l = 0{\cdot}2226$
$l = 0{\cdot}2231$ } Mittel: **0·2229**.

II. Thermostat $t = 20{\cdot}65$.
$l = 0{\cdot}2142$
$l = 0{\cdot}2140$ } Mittel: **0·2141**.

Schliesslich ist noch auf einige theoretisch notwendige Korrektionen und ihren eventuellen Einfluss auf die Resultate einzugehen. Zunächst wurden bei der Berechnung immer die Dampfdrucke der reinen Flüssigkeiten eingesetzt; indessen sind die thatsächlich im Apparat zur Geltung kommenden Drucke durch zwei Faktoren beeinflusst. Die entsprechenden Ausführungen finden sich in dem thermodynamischen Studium von Gibbs bei der Behandlung des Gleichgewichts zwischen Flüssigkeiten und Gasen. Die Definition des Dampfdrucks enthält die Bedingung, dass die Flüssigkeit unter dem Druck ihres eigenen Dampfes steht. In unserem Fall kommt aber noch der Partialdruck des im Dampfraum befindlichen Gases hinzu. Dadurch wird eine Pressung auf die Flüssigkeit ausgeübt, die ein Steigen des Dampfdrucks zur Folge hat. Ausserdem aber wird der Druck infolge der Auflösung des Gases erniedrigt. Das Entgegenwirken dieser beiden Faktoren liefert den interessanten Spezialfall, dass beide Beeinflussungen sich gerade aufheben, wenn die Löslichkeit gleich 1 ist, wenn also die Flüssigkeit ihr eigenes Volumen des Gases aufgelöst hat. Dies liegt z. B. bei Kohlensäure und Stickoxydul in Wasser von Zimmertemperatur vor. Eine kleine Überschlagsrechnung zeigt, dass selbst in ungünstigen Fällen jene beiden Dampfdrucksänderungen auf die Endresultate einen sehr geringen und zu vernachlässigenden Einfluss haben. Schliesslich ist noch zu berücksichtigen, dass während des Versuchs das Volum der Flüssigkeit infolge der Aufnahme von Gas sich vergrössert. Die entsprechenden Messungen sind von Angström[1]) ausgeführt worden. Dass auch dieser Umstand zu wenig auf die Berechnungen einwirkt, um berücksichtigt zu werden, wurde schon von Müller in seiner Arbeit über die Löslichkeit der Kohlensäure angeführt.

Versuche mit Kohlensäure.

Das Gas wurde im Kippschen Apparat aus Marmor und reiner Salzsäure entwickelt, zum Entfernen von mitgerissener Flüssigkeit durch eine mit Watte gefüllte Röhre und schliesslich zum Trocknen durch eine Waschflasche mit Schwefelsäure geleitet. Es wurde die Löslichkeit von Kohlensäure in 44 Flüssigkeiten bestimmt. Die angewandten Präparate waren grösstenteils von Kahlbaum, einige auch von Merck bezogen. Ich arbeitete gleichzeitig mit zwei Apparaten und setzte bei jeder Flüssigkeit die Versuche so lange fort, bis beide mindestens bis auf 1% übereinstimmende Werte ergaben. In den meisten Fällen war

[1]) Wied. Ann. **15**, 297; **33**, 223.

Tabelle 1.

Löslichkeit von CO_2.

Flüssigkeit	l_{25}	l_{20}	l_{15}	$\frac{dl}{dt}$	$\frac{1}{l_{20}}\frac{dl}{dt}$
Glycerin	0·0302	—	—	—	—
Wasser	0·8256	—	—	—	—
Schwefelkohlenstoff	0·8699	0·8888	0·9446	— 0·00747	— 0·00841
Jodbenzol	1·301	1·371	1·440	— 0·0139	— 0·01014
Anilin	1·324	1·434	1·531	— 0·0207	— 0·01444
o-Toluidin	1·381	1·473	1·539	— 0·0158	— 0·01073
m-Toluidin	1·436	1·581	1·730	— 0·0244	— 0·01543
Eugenol	1·539	1·653	1·762	— 0·0223	— 0·01349
Benzotrichlorid	1·643	—	—	—	—
Cumol	1·782	1·879	1·978	— 0·0196	— 0·01043
Carven	1·802	1·921	2·034	— 0·0232	— 0·01208
Dichlorhydrin	1·810	1·917	2·020	— 0·0210	— 0·01095
Amylalkohol	1·831	1·941	2·058	— 0·0227	— 0·01169
Brombenzol	1·842	1·964	2·092	— 0·0250	— 0·01273
Isobutylalkohol	1·849	1·964	2·088	— 0·0239	— 0·01217
Benzylchlorid	1·938	2·072	2·180	— 0·0242	— 0·01168
Metoxylol	2·090	2·216	2·346	— 0·0256	— 0·01155
Äthylenbromid	2·157	2·294	2·424	— 0·0267	— 0·01163
Chlorbenzol	2·265	2·420	2·581	— 0·0316	— 0·01306
Tetrachlorkohlenstoff	2·294	2·502	2·603	— 0·0309	— 0·01236
Propylenbromid	2·301	2·453	2·586	— 0·0281	— 0·01146
Toluol	2·305	2·426	2·557	— 0·0256	— 0·01058
Benzol	2·425	2·540	2·710	— 0·0285	— 0·01122
Amylbromid	2·455	2·638	2·803	— 0·0348	— 0·01319
Nitrobenzol	2·456	2·655	2·845	— 0·0389	— 0·01465
Propylalkohol	2·498	—	—	—	—
Carvol	2·498	2·690	2·914	— 0·0416	— 0·01546
Äthylalkohol (97 %)	2·706	2·923	3·130	— 0·0424	— 0·01451
Benzaldehyd	2·841	3·057	3·304	— 0·0463	— 0·01515
Amylchlorid	2·910	3·127	3·363	— 0·0453	— 0·01448
Isobutylchlorid	3·105	3·388	3·659	— 0·0554	— 0·01635
Chloroform	3·430	3·681	3·956	— 0·0526	— 0·01432
Buttersäure	3·478	3·767	4·084	— 0·0606	— 0·01609
Äthylenchlorid	3·525	3·795	4·061	— 0·0536	— 0·01413
Pyridin	3·656	3·862	4·291	— 0·0635	— 0·01644
Methylalkohol	3·837	4·205	4·606	— 0·0769	— 0·01829
Amylformiat	4·026	4·329	4·646	— 0·0620	— 0·01432
Propionsäure	4·078	4·417	4·787	— 0·0709	— 0·01605
Amylacetat	4·119	4·411	4·850	— 0·0731	— 0·01658
Eisessig	4·679	5·129	5·614	— 0·0935	— 0·01823
Isobutylacetat	4·691	4·968	—	— 0·0554	— 0·01115
Essigsäureanhydrid	5·206	5·720	6·218	— 0·1012	— 0·01773
Aceton	6·295	6·921	—	— 0·1252	— 0·01809
Methylacetat	6·494	—	—	—	—

die Übereinstimmung eine bessere, etwa 0·3—0·6 %. Besonders schwierig ist es, bei Flüssigkeiten mit hohen Dampfdrucken genaue Resultate zu erhalten, da schon sehr kleine Fehler in der Temperaturmessung einen grossen Einfluss haben. Dazu kommt noch, dass in diesem Fall Fehler bei der Volummessung des Gases sehr stark ins Gewicht fallen; die

Temperatur der Bürette ist fast immer einige Grad niedriger als die des Thermostaten; so dass einem gemessenen Volum oft ein 1·3 bis 1·5 faches bei der Absorptionstemperatur entspricht. Bei den Versuchen mit Kohlensäure fasste die Gasbürette etwa 100 ccm, das durch Quecksilber und Wasser ausgemessene Volum des Schüttelgefässes betrug 20—30 ccm. Die Dimensionen waren in anbetracht der nach den Vorversuchen zu erwartenden Absorptionsverhältnisse gewählt. Ich arbeitete bei drei verschiedenen Temperaturen, 25°, 20° und 15°. Die Resultate sind der Grösse nach in Tabelle 1 zusammengestellt.

Zunächst fällt der ungeheuer kleine Wert für Glycerin auf. Die Zahl ist möglicherweise sehr ungenau, da die Dimensionen des Apparates nicht für so geringe Löslichkeit gewählt sind. Nächst dem Glycerin zeigt Wasser die geringste Absorption; die stärkste, die des Methylacetats, ist fast 7·5 mal so gross. Die folgenden Tabellen zeigen die Änderung der Löslichkeit in zusammengehörigen Reihen und den Einfluss verschiedener Substitutionen.

Tabelle 2.

Alkohole.

Flüssigkeit	l_{25}	l_{20}	l_{15}	$\frac{dl}{dt}$	$\frac{1}{l_{20}} \frac{dl}{dt}$
Wasser	0·8256	—	—	—	—
Methylalkohol	3·837	4·205	4·606	— 0·0769	— 0·01829
Äthylalkohol	2·706	2·923	3·130	— 0·0424	— 0·01451
Propylalkohol	2·498	—	—	—	—
Isobutylalkohol	1·849	1·964	2·088	— 0·0239	— 0·01217
Amylalkohol	1·831	1·941	2·058	— 0·0227	— 0·01169

Tabelle 3.

Fettsäuren.

Essigsäure	4·679	5·129	5·614	— 0·0935	— 0·01823
Propionsäure	4·078	4·417	4·787	— 0·0709	— 0·01605
Buttersäure	3·478	3·767	4·084	— 0·0606	— 0·01609

Tabelle 4.

Aromatische Kohlenwasserstoffe.

Benzol	2·425	2·540	2·710	— 0·0285	— 0·01122
Toluol	2·301	2·426	2·557	— 0·0256	— 0·01058
Metoxylol	2·090	2·216	2·346	— 0·0256	— 0·01155
Kumol	1·782	1·879	1·978	— 0·0196	— 0·01043

Tabelle 5.

Acetate.

Methylacetat	6·494	—	—	—	—
Isobutylacetat	4·691	4·968	—	— 0·0554	— 0·01115
Amylacetat	4·119	4·411	4·850	— 0·0731	— 0·01658

Flüssigkeit	l_{25}	l_{20}	l_{15}	$\frac{dl}{dt}$	$\frac{1}{l_{20}}\frac{dl}{dt}$

Tabelle 6.

Halogensubstitution in Benzol und Toluol.

Benzol	2·425	2·540	2·710	— 0·0285	— 0·01122
Chlorbenzol	2·265	2·420	2·581	— 0·0316	— 0·01306
Brombenzol	1·842	1·964	2·092	— 0·0250	— 0·01273
Jodbenzol	1·301	1·371	1·440	— 0·0139	— 0·01014
Toluol	2·301	2·426	2·557	— 0·0256	— 0·01058
Benzylchlorid	1·938	2·072	2·180	— 0·0242	— 0·01168
Benzotrichlorid	1·643	—	—	—	—

Tabelle 7.

Verschiedene Halogensubstitutionen.

Äthylenchlorid	3·525	3·795	4·061	— 0·0536	— 0·01413
Äthylenbromid	2·157	2·294	2·424	— 0·0267	— 0·01163
Chloroform	3·430	3·681	3·956	— 0·0526	— 0·01432
Tetrachlorkohlenstoff	2·294	2·502	2·603	— 0·0309	— 0·01236
Isobutylchlorid	3·105	3·388	3·659	— 0·0554	— 0·01635
Amylchlorid	2·910	3·127	3·363	— 0·0453	— 0·01448
Amylbromid	2·455	2·638	2·803	— 0·0348	— 0·01319

Tabelle 8.

Isomere.

Methylacetat	6·494	—	—	—	—
Propionsäure	4·078	4·417	4·787	— 0·0709	— 0·01605
Isobutylacetat	4·691	4·968	—	— 0·0554	— 0·01115
Amylformiat	4·026	4·329	4·646	— 0·0620	— 0·01432
o-Toluidin	1·381	1·473	1·539	— 0·0158	— 0·01073
m-Toluidin	1·436	1·581	1·730	— 0·0244	— 0·01543

Tabelle 2 lässt erkennen, dass in der Reihe der Alkohole die Löslichkeit mit steigendem Molekulargewicht abnimmt. Das Wasser als erstes Glied dieser Reihe zu betrachten, ist wohl rein formal und entspricht auch nicht seiner Löslichkeit gegenüber den Alkoholen. Die Tabellen 3, 4 und 5 zeigen eine ähnliche Abnahme bei den Fettsäuren, den aromatischen Kohlenwasserstoffen und den Acetaten. Die Unterschiede, die einer Änderung des Molekulargewichts um CH_2 entsprechen, sind in 3 und 5 ziemlich gleich, etwa 60 Einheiten der zweiten Dezimale, in 2 und 4 indessen ganz voneinander verschieden. Die Tabellen 6 und 7 zeigen den Einfluss, den die Substitution von Halogen ausübt. Auch hier erfolgt, entsprechend dem grösser werdenden Molekulargewicht Erniedrigung der Löslichkeit, und zwar bei Brom mehr als bei Chlor und bei Jod mehr als bei Brom. Aus Tabelle 8 endlich ist

ersichtlich, dass die dort aufgeführten isomeren Verbindungen verschiedene Lösefähigkeit zeigen. Wenn die Werte für *o*- und *m*-Toluidin bei 26° einander sehr nahe stehen, so ist dies rein zufällig, da die zugehörigen Temperaturkoëffizienten sehr verschieden sind, so dass sich für jede andere Temperatur die Verhältnisse völlig verschieben. Ich möchte hier auf die von Ostwald[1]) gelegentlich der Untersuchungen von Kopp gemachten Bemerkungen hinweisen, in denen er ausführt, dass man von Isomeren als von Stoffen, „die einen nach Art und Menge verschiedenen Energieinhalt besitzen", nicht erwarten könne, dass sie sich irgend welchen Umwandlungen gegenüber in gleicher Weise verhalten.

Mit Kohlensäure wurden schliesslich noch einige Mischungen zweier Flüssigkeiten untersucht. Es lag mir nicht daran, hier genaue Werte zu ermitteln, sondern ich wollte nur den Charakter der Kurve, die, vom reinen ersten Lösungsmittel ausgehend, die Löslichkeiten der Mischungen bis zum reinen zweiten Lösungsmittel darstellt, herausfinden.

Mischungen von Äthylalkohol und Wasser ergeben ein Minimum der Löslichkeit an der gleichen Stelle, an der es zuerst von Müller gefunden war. Figur 4 zeigt die Kurve für Methylalkohol und Wasser, wie sie sich aus den Bestimmungen der Punkte *A*, *B*, *C* und *D* ergiebt. Bei diesen beiden Alkoholwassergemischen steigt also die Kurve ziemlich steil zum Wert des reinen Alkohols an, so dass dessen Löslichkeit schon durch einen geringen Wassergehalt stark herabgedrückt wird[2]). Die Figg. 5 und 6 entsprechen Fällen, bei denen die Löslichkeit in einer Mischung von 50 Volum-% beider Flüssigkeiten genau das arithmetische Mittel aus den Werten für die reinen Lösungsmittel ist. Die entsprechenden Kurven sind also gerade Linien.

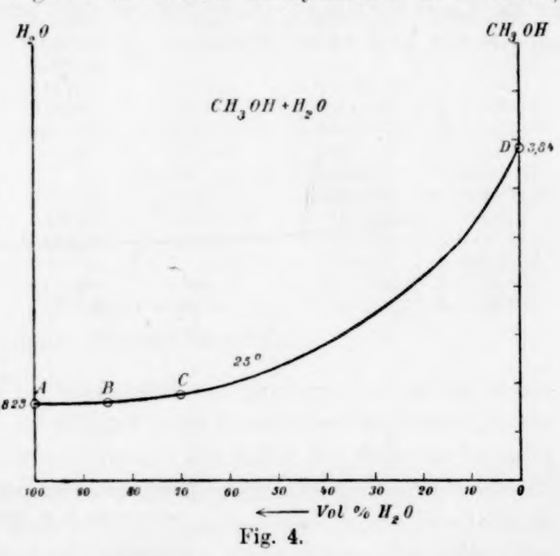


Fig. 4.

[1]) Grundriss der allgem. Chemie (3. Aufl.), S. 105. [2]) Loc. cit.

Aus den früheren Vorversuchen hatte sich dies schon ergeben für die Kombinationen Eisessig—Benzaldehyd und Benzol—Äthylacetat. Dagegen

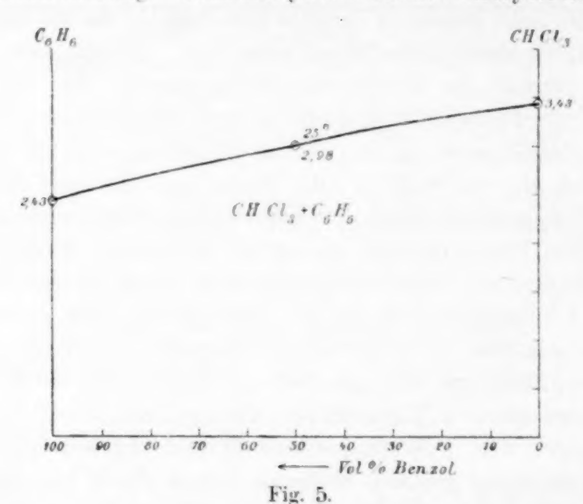


Fig. 5.

ist die Kurve für Benzol—Benzylchlorid nach unten, die für Nitrobenzol-amylalkohol nach oben gekrümmt.

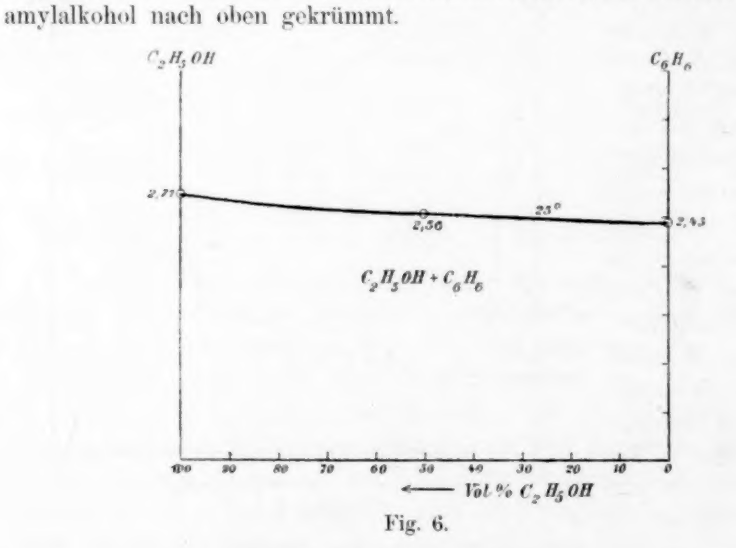


Fig. 6.

Versuche mit Wasserstoff.

Die Löslichkeit von Wasserstoff ist sehr gering; ich musste also grössere Flüssigkeitsmengen verwenden, damit noch gut messbare Gasvolumina absorbiert werden. Dadurch musste leider eine grössere

Anzahl von Lösungsmitteln wegen ihrer Kostspieligkeit von der Untersuchung ausgeschlossen werden.

Die Bürette fasste 48 ccm und besass eine Länge von fast 2 m, wodurch die Genauigkeit der Ablesungen bedeutend erhöht wurde; das Schüttelgefäss hielt etwa 400 ccm. Reinen Wasserstoff[1]) erhielt ich durch Zersetzung von Wasser mit Aluminiumamalgam; die Reaktion wird durch geringen Zusatz von Quecksilberchlorid sehr beschleunigt. Die Methode liefert ein sehr reines Gas und hat den Vorteil, dass der Temperaturkoëffizient der Reaktion sehr gross ist, so dass man durch gelindes Erwärmen oder Abkühlen den Gasstrom beliebig regulieren kann. Die bei 25° und 20° mit Wasserstoff angestellten Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 9.

Löslichkeit von H_2.

Flüssigkeit	l_{25}	l_{20}	$\frac{dl}{dt}$	$\frac{1}{l_{22\cdot5}}\frac{dl}{dt}$
Glycerin	unmessbar klein			
Wasser	0·01992	0·02000	— 0·000016	— 0·000802
Anilin	0·02849	0·03033	— 0·000368	— 0·01251
Amylalkohol	0·03708	0·03533	+ 0·00035	+ 0·009668
Nitrobenzol	0·03708	0·03533	+ 0·00035	+ 0·009668
Schwefelkohlenstoff	0·03753	0·03358	+ 0·00079	+ 0·02222
Eisessig	0·06330	0·06172	+ 0·000316	+ 0·005055
Benzol	0·07560	0·07071	+ 0·000978	+ 0·01337
Aceton	0·07641	0·07027	+ 0·001228	+ 0·01674
Amylacetat	0·07738	0·07432	+ 0·00061	+ 0·008041
Xylol	0·08185	0·07834	+ 0·000702	+ 0·008764
Äthylacetat	0·08516	0·07877	+ 0·001278	+ 0·02853
Toluol	0·08742	0·08384	+ 0·000716	+ 0·008360
Äthylalkohol (99·8%)	0·08935	0·08620	+ 0·00063	+ 0·007176
Methylalkohol	0·09449	0·09016	+ 0·000866	+ 0·009391
Isobutylacetat	0·09758	0·09287	+ 0·000942	+ 0·009895
Chloroform Tetrachlorkohlenstoff	keine konstante Einstellung			

Zunächst fällt auch bei Wasserstoff der hier sogar unmessbar kleine Wert für Glycerin auf; im übrigen sind konstitutive Regelmässigkeiten wie bei Kohlensäure nicht zu finden. Die Reihe der Alkohole hat sich gerade umgedreht, die Acetate, die aromatischen Kohlenwasserstoffe etc. stehen in willkürlicher Reihenfolge. Eine bemerkenswerte Erscheinung zeigt sich bei Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform. Nachdem eine grössere Menge des Gases absorbiert ist, wird hier nicht, wie bei anderen Versuchen, nach öfterem Schütteln ein Gleichgewichtszustand erreicht, sondern das Gasvolum nimmt ganz allmählich immer weiter ab. Wie

[1]) Bodenstein, Diese Zeitschr. **22**, 3 (1897).

weit diese Erscheinung geht, ist nicht untersucht worden. Offenbar liegt hier neben der gewöhnlichen Gasabsorption eine langsam verlaufende chemische Reaktion vor. Tetrachlorkohlenstoff wird zwar in dunkelgefärbten Flaschen in den Handel gebracht, doch scheint mir kein richtiger Grund dafür vorhanden zu sein. Im Gegenteil berechtigen die Angaben in der Litteratur zu dem Schluss, dass man es, ebenso wie bei Chloroform mit einem ziemlich stabilen Körper zu thun hat. Eine Zersetzung unter Entziehung von Chlor tritt erst bei hohen Temperaturen durch Einwirken von Natrium oder Silber ein. Von einer Reaktion zwischen gasförmigem Wasserstoff und jenen beiden Flüssigkeiten scheint nichts bekannt zu sein. Jedenfalls ist es von Interesse zu untersuchen, ob eine Chlorwasserstoffbildung vorliegt, oder was sonst etwa für eine Reaktion vor sich gehen könnte. Ausgeschlossen ist auch nicht, dass das im Apparat vorhandene Quecksilber als Katalysator wirkt.

Versuche mit Stickstoff.

Die Darstellungsweise des Stickstoffs war die folgende: man lässt eine Lösung von einem Teil $NaNO_2$ und einem Teil Wasser in eine zweite schwach erwärmte Lösung von je einem Teil Ammoniumnitrat und Kaliumbichromat und zwei Teilen Wasser eintropfen. Das entstehende Ammoniumnitrit zersetzt sich in Stickstoff und Wasser. Das Kaliumbichromat hat den Zweck, etwa entstehende Stickoxyde zu nicht flüchtiger Salpetersäure zu oxydieren. Das Gas wird zum Trocknen durch Chlorcalcium und schliesslich zur Reduktion der letzten Spuren von Stickoxyden über glühendes Kupfer geleitet. Die gleiche Bürette wie bei Wasserstoff und der etwas grösseren Löslichkeit entsprechend ein Schüttelgefäss von etwa 250 ccm Inhalt kamen zur Verwendung. Tabelle 10 enthält die Resultate.

Für die Resultate mit Stickstoff gelten etwa die gleichen Bemerkungen wie für Wasserstoff: Die Acetate zeigen die gleiche Reihenfolge wie dort, ferner wieder der kleine Wert für Glycerin, sonst weiter keine Beziehungen.

Tabelle 11 giebt noch die Zahlen für Alkoholwassermischungen. Es ergiebt sich, dass das schon mehrfach erwähnte Minimum, das von Müller für CO_2, von Lubarsch für H_2, O_2 und CO nachgewiesen war, auch bei Stickstoff vorhanden ist und, soweit diese wenigen annähernden Messungen erkennen lassen, ungefähr an derselben Stelle liegt.

Tabelle 10.

Löslichkeit von N_2.

Flüssigkeit	l_{25}	l_{20}	$\frac{dl}{dt}$	$\frac{1}{l_{22\cdot5}}\frac{dl}{dt}$
Glycerin	unmessbar klein			
Wasser	0·01634	0·01705	— 0·000142	— 0·008504
Anilin	0·03074	0·02992	+ 0·000164	+ 0·005408
Schwefelkohlenstoff	0·05860	0·05290	+ 0·00114	+ 0·04000
Nitrobenzol	0·06255	0·06082	+ 0·000346	+ 0·005610
Benzol	0·1159	0·1114	+ 0·0009	+ 0·007916
Eisessig	0·1190	0·1172	+ 0·00036	+ 0·003048
Xylol	0·1217	0·1185	+ 0·00062	+ 0·005163
Amylalkohol	0·1225	0·1208	+ 0·00034	+ 0·002795
Toluol	0·1235	0·1186	+ 0·00098	+ 0·008093
Chloroform	0·1348	0·1282	+ 0·00132	+ 0·01004
Methylalkohol	0·1415	0·1348	+ 0·00134	+ 0·009696
Äthylalkohol (99·8 %)	0·1432	0·1400	+ 0·00064	+ 0·004521
Aceton	0·1460	0·1383	+ 0·00154	+ 0·01082
Amylacetat	0·1542	0·1512	+ 0·0006	+ 0·003930
Äthylacetat	0·1727	0·1678	+ 0·00098	+ 0·005755
Isobutylacetat	0·1734	0·1701	+ 0·00066	+ 0·003841

Tabelle 11.

Mischung: $C_2H_5OH + H_2O$.

Volum-% H_2O	Volum-% C_2H_5OH	l_{25}
100	0	0·01634
80	20	0·01536
67	33	0·01719
0	100	0·1432

Tabelle 12.

Löslichkeit von CO.

Flüssigkeit	l_{25}	l_{20}	$\frac{dl}{dt}$	$\frac{1}{l_{22\cdot5}}\frac{dl}{dt}$
Glycerin	nicht messbar			
Wasser	0·02404	0·02586	— 0·000362	— 0·01352
Anilin	0·05358	0·05055	+ 0·00061	+ 0·01171
Schwefelkohlenstoff	0·08314	0·08112	+ 0·0004	+ 0·004871
Nitrobenzol	0·09366	0·09105	+ 0·00052	+ 0·005643
Benzol	0·1707	0·1645	+ 0·00124	+ 0·007398
Eisessig	0·1714	0·1689	+ 0·0005	+ 0·002939
Amylalkohol	0·1714	0·1706	+ 0·00016	+ 0·0009356
Xylol	0·1781	0·1744	+ 0·00074	+ 0·004198
Toluol	0·1808	0·1742	+ 0·00132	+ 0·007429
Äthylalkohol (99·8 %)	0·1921	0·1901	+ 0·0004	+ 0·002093
Chloroform	0·1954	0·1897	+ 0·00114	+ 0·005920
Methylalkohol	0·1955	0·1830	+ 0·0025	+ 0·01320
Amylacetat	0·2140	0·2108	+ 0·00064	+ 0·003014
Aceton	0·2225	0·2128	+ 0·00194	+ 0·008910
Isobutylacetat	0·2365	0·2314	+ 0·00102	+ 0·004359
Äthylacetat	0·2516	0·2419	+ 0·00194	+ 0·007861

Versuche mit Kohlenoxyd.

Zur Gewinnung von reinem *CO* zersetzte ich Oxalsäure in Gegenwart von Schwefelsäure durch schwaches Erhitzen. Die gleichzeitig entstehende Kohlensäure wurde entfernt, indem das Gas eine lange mit konzentrierter Kalilauge gefüllte Glasschlange passieren musste. Wiederum wurde die gleiche Bürette und ein 100 ccm kleineres Schüttelgefäss als bei Stickstoff verwendet. Bei diesen Versuchen fällt auf, dass das Gas besonders schnell absorbiert wird, der Gleichgewichtszustand also schon nach kurzem Schütteln erreicht ist. Tab. 12 giebt die Resultate.

Auch bei Kohlenoxyd hat danach Glycerin seinen kleinen Wert. Sonst ist weiter nichts hervorzuheben.

Diskussion der Messungen.

Übersieht man das ganze Zahlenmaterial, so zeigt sich, dass, ausser einigen qualitativen Regelmässigkeiten bei Kohlensäure, sich keine engeren Beziehungen zwischen der Konstitution der Lösungsmittel und der Löslichkeit ergeben. Indes muss man sich auch die Frage vorlegen, wie weit man solche überhaupt erwarten kann. Wenn z. B. bei den von Kopp bei den Siedepunkten angestellten Untersuchungen verhältnismässig weitgehende Regelmässigkeiten auftraten, so ist dort der Umstand[1]) zu berücksichtigen, dass man infolge der geringen Verschiedenheit der kritischen Drucke nach der Theorie von van der Waals die Flüssigkeiten bei den Siedetemperaturen nahezu als in vergleichbaren Zuständen befindlich ansehen kann. Im vorliegenden Fall kann man sicherlich nicht annehmen, dass gerade die Temperaturen von 20° oder 25° als Vergleichstemperaturen benutzt werden können. Ferner geht aus der vorletzten Kolumne der Haupttabellen hervor, dass die Temperaturkoëffizienten ganz bedeutende Verschiedenheiten zeigen, dass also die ganzen Verhältnisse sich für andere Temperaturen verschieben werden. Mit diesen aus einem so kurzen Intervall abgeleiteten Temperaturkoëffizienten aber auf eventuelle Vergleichspunkte zu extrapolieren, ist auch nicht zulässig. Die Frage über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Löslichkeit wird also endgültig erst beantwortet werden können, wenn die Messungen über weitere Temperaturgebiete ausgedehnt sind.

Weiter lässt sich untersuchen, ob zwischen den Zahlenreihen für verschiedene Gase irgend welche Beziehungen bestehen, ob etwa die Löslichkeiten sich zusammensetzen lassen aus einem konstanten Faktor,

---

[1]) Ostwald, Grundriss der allgem. Chemie (2. Aufl.), S. 117.

der nur von der Flüssigkeit, und einem solchen, der nur vom Gase abhängig ist. Tabelle 13 enthält zur besseren Vergleichbarkeit die Flüssigkeiten geordnet nach der Grösse ihrer Löslichkeiten bei 25° für die vier Gase nebeneinander gestellt.

Tabelle 13.

Wasserstoff	Stickstoff	Kohlenoxyd	Kohlensäure
Glycerin	Glycerin	Glycerin	Glycerin
Wasser	Wasser	Wasser	Wasser
Anilin	Anilin	Anilin	Schwefelkohlenstoff
Amylalkohol	Schwefelkohlenstoff	Schwefelkohlenstoff	Anilin
Nitrobenzol	Nitrobenzol	Nitrobenzol	Amylalkohol
Schwefelkohlenstoff	Benzol	Benzol	Xylol
Eisessig	Eisessig	Eisessig	Toluol
Benzol	Xylol	Amylalkohol	Benzol
Aceton	Amylalkohol	Xylol	Nitrobenzol
Amylacetat	Toluol	Toluol	Äthylalkohol
Xylol	Chloroform	Äthylalkohol	Chloroform
Äthylacetat	Methylalkohol	Chloroform	Methylalkohol
Toluol	Äthylalkohol	Methylalkohol	Amylacetat
Äthylalkohol	Aceton	Amylacetat	Eisessig
Methylalkohol	Amylacetat	Aceton	Isobutylacetat
Isobutylacetat	Äthylacetat	Isobutylacetat	Aceton
	Isobutylacetat	Äthylacetat	

Man sieht, dass jedenfalls wenigstens ein annähernder Zusammenhang zwischen den Reihen vorhanden ist. Viele Flüssigkeiten nehmen immer ungefähr denselben Platz ein; so stehen Glycerin, Wasser, Anilin und Schwefelkohlenstoff stets gegen den Anfang hin, während z. B. die Stellung der Acetate in der Regel den grösseren Werten entspricht. Eine genauere Vergleichung ergiebt aber, dass diese Ähnlichkeit nicht weit geht; besonders Kohlensäure und Wasserstoff zeigen den beiden anderen Gasen gegenüber ganz bedeutende Verschiebungen. Nur die beiden Reihen für Stickstoff und Kohlenoxyd laufen einander fast völlig parallel; kleine Verschiebungen nebeneinander stehender Werte können leicht durch Versuchsfehler bedingt sein. Soweit also einzelnen Flüssigkeiten bestimmte vom Gas unabhänge Plätze in den Reihen entsprechen, soweit enthalten die zugehörigen Löslichkeiten einen nur vom Lösungsmittel abhängigen konstanten Faktor. Weiter ist dann der Einfluss des Gases zu untersuchen. Dazu sind in Tabelle 14 die Verhältnisse der Löslichkeit zusammengestellt, denn konstante Wirkung der Gase müsste sich in Proportionalität zwischen den Reihen zu erkennen geben.

Die Werte für die Verhältnisse $\frac{N_2}{H_2}$, $\frac{CO}{H_2}$, $\frac{CO_2}{H_2}$, $\frac{CO_2}{N_2}$ und $\frac{CO_2}{CO}$ sind nun durchaus nicht konstant, wenn auch bei einigen ein Schwanken um einen bestimmten Mittelwert unverkennbar ist. Die Zahlen für $\frac{CO}{N_2}$

Tabelle 14.

Löslichkeitsverhältnisse bei 25°.

Flüssigkeit	$\frac{N_2}{H_2}$	$\frac{CO}{H_2}$	$\frac{CO_2}{H_2}$	$\frac{CO}{N_2}$	$\frac{CO_2}{N_2}$	$\frac{CO_2}{CO}$
Wasser	0·802	1·206	41·51	1·471	50·55	34·36
Anilin	1·079	1·881	46·46	1·749	43·07	24·71
Schwefelkohlenstoff	1·561	2·216	23·18	1·419	14·84	10·46
Nitrobenzol	1·687	2·526	66·23	1·497	39·26	26·22
Benzol	1·533	2·259	32·08	1·473	20·92	14·21
Eisessig	1·879	2·708	73·92	1·440	39·32	27·29
Amylalkohol	3·302	4·619	49·38	1·399	14·95	10·68
Xylol	1·486	2·187	25·53	1·463	31·53	11·74
Toluol	1·413	2·069	26·32	1·464	18·63	12·73
Äthylalkohol	1·602	2·149	—	1·334	—	—
Chloroform	—	—	—	1·449	25·45	17·55
Methylalkohol	1·497	2·069	40·63	1·382	27·12	19·63
Amylacetat	1·992	2·765	53·23	1·388	26·71	19·25
Aceton	1·911	2·912	82·38	1·524	43·12	28·29
Isobutylacetat	1·773	2·424	48·07	1·364	27·05	19·83
Äthylacetat	2·027	2·953	—	1·456	—	—

Tabelle 15.

Löslichkeit von CO bei 25°.

Flüssigkeit	l_{25} gef.	l_{25} ber.	Differenz: gef. — ber.
Wasser	0·02404	0·02353	+ 0·00051
Anilin	0·05358	0·04426	+ 0·00932
Schwefelkohlenstoff	0·08314	0·08438	— 0·00124
Nitrobenzol	0·09366	0·09007	+ 0·00359
Benzol	0·1707	0·1668	+ 0·0032
Eisessig	0·1714	0·1714	± 0·0000
Amylalkohol	0·1714	0·1764	— 0·0050
Xylol	0·1781	0·1752	+ 0·0029
Toluol	0·1808	0·1778	+ 0·0030
Äthylalkohol	0·1921	0·2062	— 0·0141
Chloroform	0·1954	0·1941	+ 0·0013
Methylalkohol	0·1956	0·2038	— 0·0083
Amylacetat	0·2140	0·2220	— 0·0080
Aceton	0·2225	0·2402	+ 0·0123
Isobutylacetat	0·2365	0·2497	— 0·0132
Äthylacetat	0·2516	0·2487	+ 0·0029

hingegen stimmen ziemlich gut miteinander überein, d. h. die Löslichkeitsreihen für Stickstoff und Kohlenoxyd sind einander proportional. Mit Hilfe des Proportionalitätsfaktors, der im Mittel 1·44 ist, lassen sich demnach die Zahlen des einen Gases aus denen des anderen mit einer Genauigkeit von durchschnittlich 3—4% berechnen. Diese beiden Löslichkeitsreihen lassen sich also zusammensetzen aus einer von jeder Flüssigkeit abhängigen und einer dem Gase zukommenden Konstanten. Wie weit die Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten

Werten geht, zeigt Tabelle 15. Es ist zu vermuten, dass man bei genaueren Messungen die Differenzen noch wird verkleinern können. Wie weit man dabei kommt, und ob dann andere die Proportionalität verdeckende Einflüsse geltend werden, lässt sich nicht voraussagen. Für die Löslichkeiten bei 20° gelten die gleichen Beziehungen, nur ist dort der Proportionalitätsfaktor etwas grösser, nämlich 1·46.

Eine solche Proportionalität tritt also nur zwischen Stickstoff und Kohlenoxyd auf. Für Kohlensäure und Wasserstoff ist sie nicht, für den letzteren wenigstens nur andeutungsweise vorhanden. Man kann indes die Gase CO_2 und H_2 gewissermassen als Ausnahmen betrachten. CO_2 befindet sich bei Zimmertemperatur etwa 17° unterhalb seines kritischen Punktes, ist also seiner Verflüssigung weit näher als N_2 und CO, deren kritische Temperaturen bei —146° und —141° liegen. Die Entfernung vom kritischen Punkt hat ja einen ganz auffallenden Einfluss auf die Löslichkeit eines Gases. Wasserstoff endlich nimmt auch in seinen übrigen Eigenschaften den anderen Gasen gegenüber eine besondere Stellung ein. Auf der anderen Seite haben N_2 und CO gleiches Molekulargewicht, man könnte deshalb die gefundenen Regelmässigkeiten auch diesem Umstand zuschreiben. Um festzustellen, ob der Erscheinung eine allgemeinere Bedeutung zuzuschreiben ist, müssen noch mehr Gase untersucht werden, besonders solche, die in ihrem sonstigen Verhalten dem Stickstoff und Kohlenoxyd nahe stehen, aber ein anderes Molekulargewicht haben. Andererseits liesse sich durch Untersuchung von Stickoxydul und Vergleichung mit Kohlensäure der Einfluss, den die Gleichheit des Molekulargewichts ausübt, feststellen. Leider musste ich aus Zeitmangel die Versuche, dies Gas rein darzustellen, aufgeben. Der immer darin enthaltene Stickstoff scheint nur durch Destillation des verflüssigten Gases entfernt werden zu können.

Der Temperaturkoëffizient.

Bisher wurde ziemlich allgemein angenommen, dass sich Gase bei höheren Temperaturen weniger als bei tieferen in Flüssigkeiten auflösen. Die ersten dem widersprechenden Angaben sind von Winkler[1]) und Bohr[2]) gemacht worden. Der letztere schliesst aus wenigen Messungen, dass die Absorptionskoëffizienten von Wasserstoff in Wasser zwischen 60° und 100° ansteigen müssen; Winkler leitet aus dem Zusammenhang der Gasabsorption mit der inneren Reibung und Dichte der Flüssigkeiten, deren gleichzeitige Änderungen in entgegengesetzter Weise auf

[1]) Loc. cit. [2]) Loc. cit.

das Lösevermögen einwirken, die Notwendigkeit ab, dass es für jede Flüssigkeit eine Temperatur geben müsse, bei der ihre Absorption eines gegebenen Gases ein Minimum sei. Auch er findet für Wasserstoff in Wasser diesen Umkehrpunkt bei 60°. Ob nun innere Reibung und Dichte die einzigen diese Verhältnisse bedingenden Einflüsse sind oder nicht, jedenfalls ergiebt sich aus dem vorgelegten Zahlenmaterial, dass ein Teil der gemessenen Löslichkeiten mit steigender Temperatur abnimmt, ein anderer dabei ansteigt. Ich möchte hierbei noch auf den Unterschied zwischen dem Absorptionskoëffizient und der Löslichkeit hinweisen. Ihr gegenseitiger Bezugsfaktor $(1 + \alpha t)$ bringt es mit sich, dass in gewissen Fällen bei gleichen Temperaturänderungen der erstere abnehmen, letztere hingegen ansteigen kann. In den Haupttabellen sind in der letzten Spalte die Temperaturkoëffizienten der Löslichkeit angegeben. Ein negatives Vorzeichen bedeutet eine Abnahme, ein positives ein Ansteigen der Löslichkeit mit steigender Temperatur. Das Vorzeichen dieser Koëffizienten ist unzweifelhaft, während ihre absoluten Werte nur bei Kohlensäure einigen Anspruch auf Genauigkeit machen können. Bei den anderen Gasen ist das untersuchte Temperaturintervall so klein, dass selbst sehr geringe Fehler in den Löslichkeitswerten die Zahlen für die Koëffizienten stark beeinflussen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Löslichkeit von CO, N_2 und H_2 in dem untersuchten Gebiet bei allen verwendeten Flüssigkeiten ausser Wasser, und Anilin gegenüber Wasserstoff mit steigender Temperatur zunimmt, während die von CO_2 abnimmt. Ferner sieht man, dass bei Kohlensäure die Temperaturkoëffizienten in der Regel um so grösser sind, je grösser die Löslichkeiten, während sie bei den drei anderen Gasen ihre grössten Werte bei den Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck haben. Aus den allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen ergiebt sich schliesslich, dass für positive Koëffizienten bei der Auflösung des Gases Wärme aus der Umgebung aufgenommen werden muss, das System sich also abkühlt, während bei negativen Koëffizienten Wärme entwickelt wird. Mit Hilfe der van't Hoffschen Formel die Lösungswärmen zu berechnen, unterliess ich, da die Werte mit zu grossen Fehlern behaftet sein würden.

Beziehungen zwischen Löslichkeit und anderen Konstanten.

Für jede Flüssigkeit ist ihr Lösevermögen irgend eines Gases eine charakteristische Konstante. Es liegt nahe, nachzusehen, ob etwa Beziehungen zwischen der Löslichkeit und anderen spezifischen Konstanten der Flüssigkeit bekannt sind. Schon oben wurde der von Winkler

gefundene Zusammenhang mit der inneren Reibung hervorgehoben. Weiter möchte ich hier auf eine mit besonderer Feinheit von Bohr[1]) ausgeführte Arbeit hinweisen, in der die Gasabsorption in Beziehung gesetzt wird zu der Invasions- und Evasionsgeschwindigkeit des Gases. Aus meinen Zahlen ergiebt sich für Kohlensäure die wenigstens annähernd gültige Regel, dass die Löslichkeit um so grösser ist, je kleiner der Brechungsexponent der absorbierenden Flüssigkeit. Mehrere Ausnahmen, zu denen sämtliche Alkohole gehören, sind vorhanden. Weiter kann man dann auf Grund der Clausius-Mossottischen und der elektromagnetischen Lichttheorie setzen:

$$u = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2},$$

wo u den wahren von den Molekülen eingenommenen Raum bedeutet; es würden sich also Beziehungen zu diesem und schliesslich noch zu der Grösse b der van der Waalsschen Gleichung ergeben. Diese Andeutung mag hier genügen; das Zahlenmaterial ist noch zu klein, und einzelne Abweichungen sind zu gross, um mit Erfolg zahlenmässige Zusammenhänge aufstellen zu können.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Löslichkeit von CO_2 in 44, von CO, N_2 und H_2 in je 17 Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen bestimmt; ausserdem wurden einzelne Flüssigkeitsgemische untersucht.

2. Für CO_2 wurden einige qualitative Beziehungen zwischen Konstitution der Flüssigkeiten und Löslichkeit aufgestellt.

3. Die Löslichkeitsreihen für CO und N_2 verlaufen einander parallel und annähernd proportional.

4. In dem untersuchten Temperaturintervall nimmt die Löslichkeit von N_2, H_2 und CO mit steigender Temperatur zu. Bei CO_2 liegen die Verhältnisse umgekehrt.

Zum Schluss möchte ich nicht versäumen, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Ostwald, für sein mir entgegen gebrachtes Wohlwollen und seine mir stets freundlich erteilten Ratschläge meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Ferner bin ich Herrn Dr. Luther, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung die Arbeit ausgeführt wurde, zu ganz besonderem Dank verpflichtet.

[1]) Wied. Ann. **68**, 500.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut, Januar 1901.

Vorläufiger Bericht über Passivierung, Passivität und Aktivierung des Eisens.

Von

Henry L. Heathcote.

Der Zweck dieser Notiz ist die vorläufige Mitteilung einiger Ergebnisse von Untersuchungen über die Passivität des Eisens, die auf Veranlassung von Herrn Prof. Ostwald unternommen wurden. In einer späteren Abhandlung beabsichtige ich, diese Versuche ausführlich zu beschreiben und eingehender zu diskutieren.

Die Eisenstäbchen, die zu meinen Experimenten dienten, wurden von langen Stäben „gezogenen Eisens" von 4·5 mm Dicke abgeschnitten, mit Schmirgelpapier in einer Drehbank poliert und mit Ausnahme des zu untersuchenden Teiles mit Paraffin überzogen. Die benutzte Salpetersäure war die gewöhnliche, farblose, „reine" Säure von 1·408 spezifischem Gewicht; sie enthielt Spuren salpetriger Säure, die nicht entfernt wurden. Angewandt wurde sie entweder rein oder mit Wasser verdünnt. Als allgemeines Kennzeichen der eingetretenen Passivierung wurde die mit dem unbewaffneten Auge festgestellte Abwesenheit einer chemischen Einwirkung beim Eintauchen in unbewegte Salpetersäure von 1·20 spezifischem Gewicht auf das betreffende Stück angenommen, die für sich Eisen nicht passiv machen kann. Die Temperatur der Säure war ungefähr 15—17°.

Es zeigte sich, dass in jedem Falle Salpetersäure von 1·40 fähig war, gezogenes Eisen zu passivieren, aber nur so, dass zuerst etwas Eisen aufgelöst wurde. Ebenfalls war Salpetersäure, die auf das spezifische Gewicht 1·250 verdünnt wurde, wie sich herausstellte im stande, Eisen zu passivieren — eine Thatsache, die die mannigfachen widerspruchsvollen Angaben der Litteratur über diesen Gegenstand aufklärt, bei denen meistens Salpetersäure von 1·35 zur Probe auf Passivität benutzt wurde. Wenn man ein Eisenstäbchen, das sich in einer Salpetersäure von einer nahe der „Passivierungsgrenze" gelegenen Konzentration befindet, aus dieser herauszieht, so wird es durch die hängengebliebene Säure heftig angegriffen. Mitunter jedoch hält diese Ein-

wirkung plötzlich inne, und es bildet sich eine glänzende Oberfläche: — der Stab wird passiv und bleibt es, wenn er wieder in die Säure getaucht wird. Diese Erscheinung erklärt teilweise oder ganz die früheren Beobachtungen von Herschel und Schönbein über die „Passivierung durch wiederholtes Herausholen und Hineintauchen".

Elektrolytisch (auf Kupfer) niedergeschlagenes Eisen wird in 1·4 spez. Gew. Salpetersäure nach momentaner Einwirkung passiv. In diesem Falle bleibt der passive Zustand in 1·2 spez. Gew. Salpetersäure nur für eine oder zwei Minuten bestehen.

Gelb, purpur oder blau angelaufenes Eisen wird von 1·2 spez. Gew. Salpetersäure sofort angegriffen, ist also nach der obigen Definition nicht passiv. In Säure von 1·3 spezifischem Gewicht wird das angelaufene Eisen scheinbar nicht angegriffen; es hat jedoch nunmehr eine Änderung erfahren, denn taucht man es jetzt in 1·2 spez. Gew. Salpetersäure, so wird es nicht mehr angegriffen. Es kann daher „angelaufenes Eisen" genau so wie gewöhnliches Eisen passiviert werden; das erstere unterscheidet sich von dem letzteren durch die grössere „Leichtigkeit", mit welcher es passiv wird. Eine Untersuchung über das Verhalten von angelaufenem Eisen, das auf verschieden hohe Temperaturen und verschieden lange erhitzt wurde, hat ergeben, dass für das blau angelaufene Eisen die Salpetersäuregrenzkonzentration, bei welcher es eben noch passiv wird, mit derjenigen für gewöhnliches Eisen übereinstimmt. Meine Versuche stützen die von Herrn Prof. Hittorf ausgesprochene Ansicht[1]); man kann jedoch den von ihm gegebenen Beweis, dass nämlich die elektromotorische Kraft der Kombination:

Angelaufenes Eisen | Natriumnitrat | Chromsäure | Platin,

ebenso gross sei, als wenn gewöhnliches, „frisch abgeriebenes" Eisen benutzt wird, nicht als entscheidend ansehen, denn wie aus anderen in der oben erwähnten Arbeit angegebenen Versuchen[2]) hervorgeht, würde er mit passivem Eisen dieselbe elektromotorische Kraft beobachtet haben. Die Natriumnitratlösung wirkt schnell aktivierend auf passives Eisen ein, und es wird daher das Gelingen einer Prüfung auf Passivität bei Eisen, das mit der Lösung länger als nur wenige Sekunden in Berührung gewesen ist, unmöglich.

Das Fortbestehen des passiven Zustandes zeigt sich in fast allen von mir untersuchten Fällen. In starker Salpetersäure dauert er sehr lange, ist aber von einer langsamen Auflösung des Eisens begleitet, und die wiederholten Angaben, dass konzentrierte Salpetersäure ohne Wirkung

[1]) Diese Zeitschr. **34**, 395 (1900). [2]) Diese Zeitschr. **34**, 394 (1900).

auf passives Eisen sei, sind nicht richtig. Auf Grund dieser allmählichen Änderungen ist es nicht „selbstverständlich", dass passives Eisen in Salpetersäure, die im stande ist, es zu passivieren, auch passiv bleibt. Eisen, das in 1·4 Salpetersäure passiviert wurde, wird von ruhender 1·2 Salpetersäure nach Verlauf von ungefähr 20 Stunden angegriffen. Weitere Versuche zeigten, dass die Geschwindigkeit der „Aktivierung" durch Umrühren der Säure vergrössert wird, und ein passiver Stab, der unter der Säure von einem Strome derselben Säure bespült wird, wird in 60 Sekunden aktiv. Daraus scheint hervorzugehen, dass der aktivierende Prozess seiner Natur nach einem Lösungsvorgange entspricht. Um dem Einwande zu begegnen, dass die Wirkung des Salpetersäurestrahles rein mechanisch wäre — vielleicht in der Zerstörung einer feinen Haut bestände —, wurde ein ähnlicher Stab passiven Eisens von einer (bei 15°) gesättigten Lösung von Kaliumbichromat bespült. Nach 15 Minuten war er gegenüber 1·2 Salpetersäure noch vollkommen passiv; ferner konnte ein gewöhnlicher Stab durch denselben Vorgang nicht passiv gemacht werden.

Im Falle einer stärkeren Salpetersäure (z. B. von 1·275 spezifischem Gewicht) war das Gegenteil zu beobachten. Ein Stab, der 45 Minuten lang bespült wurde, wies keine Zeichen der Aktivität auf, wogegen er beim Stehenlassen in unbewegter Säure angegriffen wurde, und zwar nach der dreifachen Zeit des früheren, in 1·2 Salpetersäure stehenden Stabes.

Das Forbestehen des passiven Zustandes in anderen (unbewegten) Flüssigkeiten scheint ausserordentlich verschiedene Dauer zu haben: in Kaliumnitrat (konz. Lösung) einige Sekunden; in doppeltnormalem Kaliumhydroxyd 2—3 Minuten; in gesättigter Lösung von Kaliumbichromat und Eisenalaun: manchmal mehrere Tage. Die Meinung von Herrn Professor Hittorf, die Passivität bestehe nur während der Berührung des Eisens und der starken Salpetersäure ist also gewiss nicht richtig. Ferner kann der passive Zustand des Eisens bestehen bleiben, auch wenn das Eisen nicht in Berührung mit irgend einer Flüssigkeit ist, denn nach wiederholten Versuchen fand ich es möglich, trockenes passives Eisen zu erhalten, und zwar dadurch, dass ich einen Stab in 1·4 Salpetersäure passivierte und nach recht vollständigem Entfernen der hängengebliebenen Säure durch Schwenken schnell in ein Gefäss brachte, das in wenigen Minuten durch eine Quecksilberpumpe evakuiert werden konnte. Auf diese Weise wurden ungefähr 50% der Proben Eisen im passiven Zustande und trocken erhalten, nachdem sie etwa einem Druck von 7—8 mm Quecksilber 93 Stunden lang ausgesetzt waren. Angelaufenes Eisen, das

durch Eintauchen in 1·4 Salpetersäure, und Eisen, das durch einen elektrischen Strom in 1·2 Salpetersäure passiviert war, wurde nach demselben Verfahren in trockenem — säurefreiem — Zustande erhalten.

Diese Ergebnisse scheinen mir gegen die Ansicht zu sprechen, dass die Passivität des Eisens freiwillig[1]) verschwindet, und die Meinung zu bestätigen, dass diese Passivität so lange bestehen bleibt, als äussere aktivierende Einflüsse nicht ihr Verschwinden verursachen.

Wie eben angedeutet wurde, kann nicht nur die Passivität des Eisens, die durch Eintauchen in konzentrierte Salpetersäure erzeugt wird, fortbestehen, wenn die passivierenden Einflüsse fortgenommen werden, sondern auch die durch einen elektrischen Strom hervorgerufene Passivität. Wenn die Änderung der elektromotorischen Kraft folgender Kombination:

Eisen, durch einen Strom passiviert	verd. Schwefelsäure (1 : 6 Gewichtsteile)	Eisen

nach der Stromunterbrechung verfolgt wird, entweder durch ein Voltameter mit grossem Widerstande oder durch ein Lippmannsches Elektrometer, so ist ein Haltepunkt[2]) in dem Potentialabfall zu beobachten, der unter den Bedingungen (Zimmertemperatur) meiner Versuche etwa dem Werte **0·89** Volt entsprach. Nach diesem augenblicklichen Stillhalten setzt sich der Potentialabfall wieder stetig fort.

Die Untersuchung der mannigfaltigen Erscheinungen, die den Durchgang eines elektrischen Stromes durch verdünnte Schwefelsäure begleiten, wenn Eisen als Anode dient, hat gezeigt, dass die elektromotorische Kraft, die erforderlich ist, um „Stromschwankungen“ hervorzubringen, einen bestimmten Wert haben muss, der von der Temperatur und der Säurekonzentration abhängt und stark vom Zusatze gewisser Stoffe zum Elektrolyten beeinflusst wird. Die Änderung des Widerstandes des Stromkreises verursacht in einigen Fällen eine Änderung der Form der Stromänderung. Die Perioden der Oszillationen sind in der Regel nicht konstant, auch nicht für dieselben Elektroden. Die passive Periode hat die grösste Veränderlichkeit gezeigt, aber durch Beschleunigung des aktivierenden Prozesses und Herstellung von Bedingungen, die nach einer mathematischen Überlegung vorhergesagt worden waren, wurde es möglich, Stromschwankungen zu bekommen, deren Perioden während mehrerer Stunden um nicht mehr als 10 % variierten.

Elektrolytisch niedergeschlagenes Eisen löste sich unter denselben

[1]) Hittorf, loc. cit. 399. [2]) Ist auch von Corsepius beobachtet worden (Beibl. **11**, 272).

Umständen periodisch schneller und langsamer auf, so dass die Verunreinigungen des gewöhnlichen Metalls nicht die Ursache der Schwankungen zu sein scheinen.

Um zu sehen, ob möglicherweise Schwingungen erzeugt werden könnten, wenn an Stelle der Benutzung eines elektrischen Stromes zur Passivierung des Eisens in einem aktivierenden Elektrolyten ein passivierender Elektrolyt mit einem elektrischen Strome als aktivierendes Mittel angewandt würde, schickte ich einen Strom durch die Kombination:

Platin	1·4 Salpetersäure	Eisen
+		—

Das Ergebnis bestätigte meine Vermutungen — die Nadel des Ampèremeters machte regelmässige Schwingungen, und es hatte jetzt die Kathode das Aussehen von Eisen, das sich unter „Pulsieren“ auflöste. Die Erscheinung, die Schönbein an der Anode beobachtete, ist also sozusagen umkehrbar.

Dieses Ergebnis macht die Annahme sehr wahrscheinlich, dass die Passivität des Eisens, gleichgültig, ob sie durch die Einwirkung der Salpetersäure oder durch einen Strom hervorgerufen wird, auf einer und derselben schliesslichen Ursache beruht. Die Natur dieser Ursache hoffe ich später eingehender zu besprechen; es ist jedoch unmittelbar klar, dass die Möglichkeit, als sei sie auf den Einschluss einer Flüssigkeit oder eines Gases zurückzuführen, durch die Ergebnisse meiner Versuche mit Eisen im Vakuum ausgeschlossen ist; die Phase muss fest sein, das heisst wenn die Änderung in der Bildung einer neuen Phase besteht, was durch eine kürzliche Veröffentlichung von M. Micheli[1]) mehr als wahrscheinlich gemacht wird.

Wurde ein Strom mit der elektromotorischen Kraft 0·75 Volt durch zwei aktive Eisenelektroden in 1·245 Salpetersäure geleitet, so wurde beobachtet, dass, wenn die Anode passiv wurde, die Nadel des im Stromkreis befindlichen Ampèremeters nicht nur auf Null sank, sondern sogar nach der entgegengesetzten Seite ausschlug, dort einige Minuten blieb und schliesslich sehr nahe auf Null zurückkehrte.

Das Aussehen des Eisens, das sich periodisch aufgelöst hat, ist charakteristisch und ist immer dasselbe, ob die Auflösung in Salpetersäure erfolgte oder in Schwefelsäure mit dem Eisen als Anode eines elektrischen Stromes. Die Oberfläche ist nicht rauh, wie nach der aperiodischen Auflösung, sondern glatt und dabei zu kraterförmigen Grübchen und Vertiefungen ausgehöhlt. Ein dieser Erscheinung

[1]) Arch. des scienc. phys. et nat. (4) **10**, 122—131 (1900).

einigermassen ähnliches Aussehen wurde von Bredig[1]) am Blei beobachtet, welches als Kathode in Säuren diente.

Von Professor Ostwald wurde meine Aufmerksamkeit auf die mögliche Ähnlichkeit hingelenkt, die zwischen der Fortpflanzung der Aktivität längs eines passiven Eisenstabes und der Fortpflanzung längs eines Nervs besteht. Ich habe einige Versuche mit Stäben von passivem Eisen angestellt, die an dem einen Ende einem aktivierenden Einflusse (z. B. der Berührung mit Kupfer) unterworfen wurden, während sie in einem passivierenden Medium standen. Wie Mousson im Jahre 1836 beobachtete, pflanzt sich die Aktivität längs des Stabes fort, der passiv wird, wenn der Kupferdraht fortgenommen wird. Das Verhalten von längeren Stäben (75 cm) ist komplizierter: zuweilen machte ich die bemerkenswerte Beobachtung, dass beim Berühren eines solchen passiven Stabes in 1·315-norm. Salpetersäure mit einem Zinkstabe unter der Flüssigkeit sich eine aktive Zone bildete und den Stab entlang fortpflanzte, wobei sie kleiner und kleiner wurde, bis sie vor dem Erreichen des anderen Endes verschwand und den Stab passiv auf seiner ganzen Länge zurückliess.

Ein trockener passiver Stab zeigte keine Spur von Aktivität, wenn eine Stelle mit Glas angeschnitten oder mit Zink berührt wurde: der so behandelte Teil wurde angegriffen, wenn ein Tropfen 1·2-normaler Salpetersäure darauf gebracht wurde, aber die angrenzenden Teile der Oberfläche wurden durch einen anderen Tropfen derselben Flüssigkeit nicht angegriffen.

Eine ausführliche Beschreibung der Ergebnisse, die mit solchen „eisernen Nerven“ erhalten wurden, will ich für eine spätere Mitteilung vorbehalten.

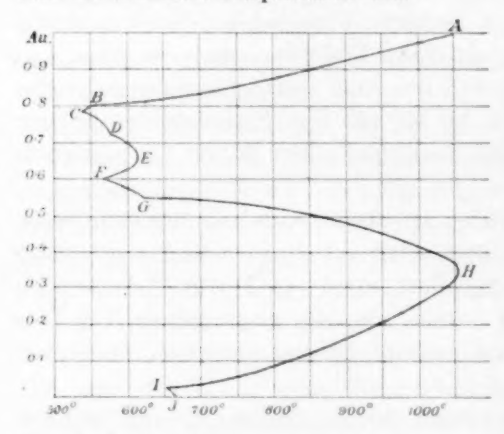
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1898, 2742.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut, den 7. Mai 1901.

Referate.

89. Goldaluminiumlegierungen von C. T. Heycock und F. H. Neville (Philos. Trans. **194**, 201—232. 1900). Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich am besten an der beistehenden Figur übersehen, deren Ordinaten die Zusammensetzung der flüssigen Phase beim Gleichgewicht mit der entsprechenden festen Phase (d. h. beim Erstarrungspunkt der betreffenden Legierung) darstellen, während die Abscissen Temperaturen sind.



Beginnen wir bei A, dem Schmelzpunkte des reinen Goldes, so wird durch den Zusatz von Aluminium eine sehr schnelle Erniedrigung der Gleichgewichtstemperatur hervorgerufen. Die zugehörige Linie ist fast eine Gerade, wie dies meist beobachtet worden ist.

Bei B liegt ein Knick in der Linie, zum Zeichen, dass eine neue feste Phase entsteht. Während zwischen A und B reines Gold krystallisiert, tritt hier eine Verbindung von Gold und Aluminium auf, der sehr wahrscheinlich die Formel Au_4Al zukommt.

C ist ein eutektischer Punkt, in welchem ein Gemenge Au_4Al und der nächsten Verbindung Au_5Al_2(?) sich ausscheidet, dessen Gesamtzusammensetzung gleich der der Schmelze in diesem Punkte ist.

Der Zweig CD stellt die Gleichgewichte mit dieser zweiten Verbindung von Gold und Aluminium dar, deren Zusammensetzung nicht genau hat bestimmt werden können. Vermutlich ist sie Au_5Al_2; sie kann aber auch Au_8Al_3 sein.

Der Zweig DEF stellt den Seite 817 geschilderten Fall dar, dass eine feste Verbindung mit flüssigen Phasen im Gleichgewicht steht, deren Zusammensetzung sich stetig so ändert, dass die des festen Stoffes innerhalb der Grenzen liegt. Seine Zusammensetzung ergiebt sich aus der Lage des Gipfels E, da dort die flüssige Phase die gleiche Zusammensetzung haben muss, wie die feste. Die zugehörige Ordinate ist 0·33, die Zusammensetzung ist demgemäss Au_2Al, wie es auch die Analysen ergeben haben.

Zwischen F und G erscheint wieder eine neue Verbindung, deren Formel wahrscheinlich $AuAl$ ist.

Zwischen G und I über H endlich tritt als feste Phase die Verbindung $AuAl_2$ auf, welche am besten von allen gekennzeichnet ist. Sie hat eine purpurviolette

Farbe und ist von Roberts-Austen entdeckt worden. Die Zusammensetzung der flüssigen Phasen, die mit dieser Verbindung im Gleichgewicht stehen können, geht durch die der festen hindurch; daher tritt wieder ein Buckel auf, dessen äusserster Punkt bei dem Molenbruche 0·67 liegt, wo die Zusammensetzung der flüssigen und der festen Phase gleich ist.

Eine weitere bemerkenswerte Eigentümlichkeit dieses Punktes ist, dass seine Temperatur mit dem Schmelzpunkte des reinen Goldes innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmt.

Zwischen I und J endlich krystallisiert reines Aluminium aus, und wir haben die dem Zweige AB entsprechenden Schmelzpunktserniedrigungen des Aluminiums, die durch Zusatz kleiner Goldmengen zu Aluminium hervorgebracht werden. Dieser Zweig erstreckt sich über ein so enges Gebiet, dass er leicht übersehen werden kann, denn der Punkt I liegt beim Molenbruche 0·989.

Die Ergebnisse der Schmelzpunktsbestimmmungen wurden durch mikroskopische Beobachtung geschliffener und dann mit Bromwasser geätzter Flächen durchgängig bestätigt. In den eutektischen Punkten C und F stellte sich die erstarrte Masse als ein körniges Gemenge der beiden festen Formen dar, während in den beiden Punkten E und H, wo die Legierung nach der Theorie einheitlich erstarren soll, durch die Ätzung dicht aneinander liegende Krystalle aufgedeckt wurden, zwischen denen eine kaum merkliche Zwischensubstanz vorhanden war. Je weiter man sich von diesen Punkten entfernte, um so deutlicher trat die Zusammensetzung aus zwei verschiedenen festen Anteilen auf.

Dabei wurde allerdings zuweilen das Bild dadurch verwickelter, dass starke Überkaltungen eintreten können, die auch thermometrisch beobachtet wurden, wodurch die Ordnung der Ausscheidung gestört wird. So ergab beispielsweise zwischen G und H die mikroskopische Untersuchung unzweifelhaft, dass die feste Legierung aus drei verchiedenen festen Stoffen zusammengesetzt war. Diese mit dem Phasengesetz anscheinend im Widerspruch stehende Thatsache klärte sich dahin auf, dass zuerst ein unbeständiger Stoff X entsteht, dessen Zusammensetzung unbekannt ist. Dann entsteht die beständige purpurviolette Legierung; die Umwandlungsgeschwindigkeit der ersten Krystalle ist aber nicht gross genug, um sie verschwinden zu lassen, und es bleiben daher noch Reste davon neben den beiden beständigen Stoffen erhalten, indem jedes Korn der Verbindung X von einer Hülle aus $AuAl_2$ umschlossen ist. Wegen solcher Überschreitungserscheinungen zeigen auch schnell abgekühlte Legierungen oft ganz andere Beschaffenheit, als gleichzusammengesetzte Gemenge, die man einer sehr langsamen Erkaltung unterworfen hat. Dieser Befund hat auch für die Deutung geologischer Erscheinungen eine grosse Bedeutung. *W. O.*

---

90. Das Brechungs- und magnetische Drehungsvermögen einiger Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe. Das Brechungsvermögen von Gemengen. Eine verbesserte Skalenablesung am Spektrometer von W. H. Perkin (Journ. Chem. Soc. 1900, 267—294). An den Kohlenwasserstoffen Benzol, Toluol, Äthylbenzol, Propylbenzol, Isopropylbenzol, Isobutylbenzol, Cymol, *o*-Xylol, *m*-Xylol, *p*-Xylol, Pseudocumol, Mesitylen und Tetraäthylbenzol wurden die beiden genannten Eigenschaften bestimmt, die Brechungskoëffizienten für eine Anzahl von Wellenlängen. Während bezüglich des reichen Zahlenmaterials auf die Abhandlung verwiesen werden muss, seien die Hauptergebnisse hier angeführt.

Je nachdem die Substitution durch Methyl im Kern oder in der Seitenkette stattfindet, ist der Einfluss auf die Refraktion (es wurde ausschliesslich die Formel $m(n-1)/d$ benutzt) verschieden. Der Eintritt in den Kern bewirkt eine starke Zunahme, die höher als in der Fettreihe und unabhängig von der Anzahl der Methylgruppen ist. Die Stellung mehrerer Methylgruppen zu einander hat nur einen sehr geringen Einfluss. Werden umgekehrt die einfach substituierten Kohlenwasserstoffe mit verschieden langer Seitenkette verglichen, so ist der Einfluss für ein Methyl um so kleiner, je länger die Kette ist; doch fällt er nicht auf den noch kleineren Wert in der Fettreihe.

Umgekehrt verhalten sich die Drehungen. Hier ist der Einfluss des Methyls im Kern viel kleiner als in der Seitenkette. Auch sind die Unterschiede bei den isomeren Xylolen verhältnismässig viel grösser.

Bei der Untersuchung von Gemengen ergab sich, dass entsprechend früheren Befunden die nach der Mischungsformel berechneten Werte mit den beobachteten um so besser übereinstimmen, je näher sich die Brechungskoëffizienten der beiden Stoffe liegen. Zwischen den Abweichungen der Brechungswerte und der magnetischen Drehung von der Berechnung besteht ein enger Parallelismus, indem beide gleichzeitig gross oder klein sind. Indessen machen sich noch sekundäre Einflüsse geltend, die erst durch ein systematischeres Studium erforscht werden können.

Die Verbesserung am Spektrometer besteht darin, dass der Kreis mittels eines langen Mikroskops von schwacher Vergrösserung abgelesen wird, dessen Okular sich neben dem des Spektrometerfernrohrs befindet. Die Einrichtung erinnert an die beim Wildschen Strobometer vorhandene, nur ist noch ein rechtwinkliges Reflexionsprisma am Objektiv angebracht, damit der horizontal liegende Kreis abgelesen werden kann. *W. O.*

---

91. Die Oxydation organischer Säuren in Gegenwart von Ferroeisen von H. J. Horstman Fenton und H. O. Jones (Journ. Chem. Soc. 1900, 69—76). Organische Säuren werden durch Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von Ferroion sehr leicht oxydiert, wobei unbeständige, hydroxylreiche Verbindungen entstehen, die man auf anderen Wegen nur schwierig gewinnt. Das Eisen muss in Gestalt von Ferroion zugegen sein; es tritt nicht in die Verbindungen ein und wirkt katalytisch. Es wurden zahlreiche Säuren untersucht; unter diesen werden oxydiert: Ameisen-, Glykol-, Milch-, Glycerin-, Tartron-, Oxybutter-, Wein-, Äpfel-, Zucker-, Schleim-, Brenzschleim-, Acetylendikarbon-, Acetondikarbon-, Dioxywein-, Dioxymaleïn-, Benzoë- und Pikrinsäure, während keine erhebliche Oxydation erfahren: Essig-, Chloressig-, Oxal-, Malon-, Bernstein-, Dibrombernstein-, Fumar- und Maleïnsäure.

Es werden mit verschiedenen der genannten Säuren ausgeführte Untersuchungen mitgeteilt, bei denen die erhaltenen Säuren sich haben identifizieren lassen. Die Verff. richten ihre Arbeit vorwiegend nach der präparativen Seite; eine Untersuchung, welche die allgemeinen Gesetze dieser Katalyse aufdeckte, wäre von nicht geringem Interesse. *W. O.*

---

92. Das Atomgewicht des Stickstoffs von G. Dean (Journ. Chem. Soc. 1900, 117—129). Die Gaswägungen von Stickstoff im Vergleich zu Sauerstoff ergeben

sehr nahe das Verhältnis 14:16, während Stas und andere für den Stickstoff einen deutlich höheren Wert gefunden haben. Dieser Widerspruch veranlasste den Verf. zu einer unabhängigen Bestimmung des Verbindungsgewichtes des Stickstoffs, und er entschied sich für die Analyse des Silbercyanids. Das Salz wurde aus Silbersulfat und Cyanwasserstoffsäure hergestellt, sorgfältig gewaschen und getrocknet, durch Salpetersäure oxydiert und in der Lösung das Silber mit Bromkalium titriert. Es kamen also die Verbindungsgewichte von Kohlenstoff, Silber und Bromkalium ausserdem in Frage, die durch die Messungen von Stas und anderen als in hohem Grade sicher angesehen werden können. Das Ergebnis war in sechs Versuchen, dass 85·67820 g Silbercyanid 69·02889 g Silber erhalten, woraus sich das Verbindungsgewicht des Cyans gleich 26·032 zwischen 0·26 und 0·49 ergiebt. Zieht man hiervon $C = 12{\cdot}001$ ab, so folgt $N = 14{\cdot}031$, während Stas 14·041 hat. Die „chemische" Zahl scheint also die richtige zu sein. *W. O.*

---

93. Die Zersetzung der Chlorate, mit besonderer Rücksicht auf Entwickelung von Chlor und Sauerstoff von W. H. Sodeau (Journ. Chem. Soc. 1900, 137—151). Aus Versuchen über die Zersetzungsvorgänge einer Anzahl verschiedener Chlorate wird der Schluss gezogen, dass bei deren Erhitzung zwei unabhängige Vorgänge nebeneinander verlaufen. Der eine ist der klassische Zerfall des Chlorats in Chlorid und Sauerstoff, der andere besteht in dem Zerfall in Sauerstoff, Chlor und Oxyd. Die Ursachen, von denen das Verhältnis der beiden Reaktionen abhängt, scheinen noch nicht aufgeklärt; sicher sind katalytische Einflüsse der beteiligten und zufällig als Verunreinigung anwesenden Stoffe von erheblichem Einflusse. *W. O.*

---

94. Die Wechselwirkung zwischen Schwefelsäure und Kaliumferrocyanid von R. H. Adie und K. C. Browning (Journ. Chem. Soc. 1900, 150—160). Konzentrierte Schwefelsäure setzt aus Blutlaugensalz nur Ferrocyanwasserstoffsäure frei, die nur wenig bei Erhöhung der Temperatur zersetzt wird. Wird Wasser zugefügt, so erfolgt Zerfall unter Entwickelung von Kohlenoxyd in zunehmendem Masse, bis die Zusammensetzung $H_2SO_4 + 2H_2O$ erreicht ist; alsdann wird alles Cyan bei 180° in Kohlenoxyd übergeführt. Wird mehr Wasser zugefügt, so tritt daneben noch Everitts Salz, $K_2Fe_2(CN)_6$, und Blausäure auf, das die Menge des Kohlenoxyds um so mehr vermindert, je verdünnter die Lösung wird. Durch stärkeres Erhitzen und Luftdurchleiten kann man die Zersetzung befördern, wobei wesentlich Blausäure abdestilliert. Die Luft wirkt oxydierend. *W. O.*

---

95. Über die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten von P. Dutoit und L. Friedrich (Arch. sc. phys. nat. **11**, 105—132. 1900). Diese Abhandlung ist eine ausführliche Mitteilung der bereits kurz (**35**, 101) berichteten Arbeiten; aus ihr sei folgendes nachgetragen.

Die Temperaturkoëffizienten der molekularen Oberflächenenergie ergaben sich für die neu beobachteten Stoffe:

m-Xylol	2·10
Mesitylen	2·15
Durol	2·14

Pentamethylbenzol	2·165
Hexan	2·11
Diphenyl	2·22
Naphtalin	2·29
Diphenylmethan	2·23
Anilin	1·60—2·05
Methylanilin	1·99—2·08
Äthylanilin	2·22
Dimethylanilin	2·39
Diäthylanilin	2·34
o-Toluidin	2·05
p-Toluidin	1·72
Dimethyl-*o*-toluidin	2·49
Diphenylamin	2·57
Pyridin	2·17
Chinolin	2·43
Acetonitril	1·50—1·56 (16—90°)
Propionitril	1·67—1·74 (13—76°)
Butyrionitril	1·89 (17—96°)
p-Toluonitril	1·88—2·05 (57—180°)
symm. Diphenyläthan	2·49
Aceton	1·83
Methyläthylketon	1·85
Acetophenon	2·14
Benzophenonn	2·63

Aus den Abweichungen dieser Koëffizienten vom „theoretischen" Wert 2·12 lassen sich stöchiometrische Regelmässigkeiten ersehen, die nicht einzeln angeführt zu werden brauchen.

Der Versuch, aus den Koëffizienten und dem bei einer Temperatur bestimmten Wert der molekularen Oberflächenenergie die kritische Temperatur zu berechnen, ergiebt zum Teil nicht unerhebliche Abweichungen, auf die ja schon Ramsay und Shields aufmerksam gemacht hatten.

Die Verf. entwickeln ferner eine Formel, um den kritischen Druck auf Grund des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände aus dem Koëffizienten abzuleiten. Sie hat die Gestalt $\pi = Q\gamma / \sqrt[3]{\varphi}$, wo γ die Oberflächenspannung und φ das Molekularvolum ist. Beim Vergleich mit der Beobachtung ergiebt sich die Konstante Q im Mittel gleich 11·1, und die kritischen Drucke berechnen sich mit einer grössten Abweichung von 5 Atm.; die meisten Abweichungen sind allerdings viel kleiner.

W. O.

---

96. Untersuchungen über Thermoelektrizität einiger Legierungen von E. Steinmann (Arch. sc. phys. nat. **9**, 413—452. 1900). Nach einer ausführlichen geschichtlichen Einleitung berichtet der Verf. über seine eigenen Versuche, die sich auf Legierungen von Eisen und Nickel, von Platin und Iridium, von Kupfer und Aluminium, von Kupfer und Zink und schliesslich von Kupfer, Zink und Nickel beziehen. Es handelt sich also vorwiegend um technisch benutzte Legierungen. Die Ergebnisse der sehr eingehenden Arbeit sind, dass die gegen Blei gemessenen

elektromotorischen Kräfte sich in derselben Reihe anordnen, wie die Zusammensetzung sich ändert. Diese Werte liegen ihrerseits entweder zwischen den Werten, die den einzelnen Bestandteilen zukommen, oder ganz ausserhalb derselben.

Indessen nähern sich die Werte der Legierungen, die an einem bestimmten Metalle reicher sind, nicht notwendig den Werten dieses Metalls in reinem Zustande: es kann sogar das Gegenteil der Fall sein.

Für die Legierungen aus drei Metallen hat sich keine einfache und allgemeingültige Beziehung aufstellen lassen.

(Auf den Wert der thermoelektrischen Kraft hat es jedenfalls den grössten Einfluss, ob in dem festen Metall die Bestandteile als solche oder zu bestimmten Verbindungen vereinigt vorhanden sind. Es wäre daher von Wichtigkeit, eine Reihe von Legierungen zu untersuchen, bei denen man die entstehenden Verbindungen kennt; z. B. die des Goldes mit dem Aluminium.) *W. O.*

---

97. Über die höheren Peroxyde des Wasserstoffs von A. Bach (Arch. sc. phys. nat. **10**, 5—24. 1900). Die Beobachtung, dass die bei der Oxydation des Palladiumwasserstoffs durch Luftsauerstoff entstandene peroxydhaltige Flüssigkeit Indigo viel schneller oxydiert, als reines Wasserstoffperoxyd es thut, hat den Verf. zu der Vermutung veranlasst; dass es höhere Peroxyde des Wasserstoffs giebt. Ein solches von der Fomel H_2O_3 ist bereits von Berthelot vermutet, wenn auch nicht nachgewiesen worden; der Verf. nimmt an, dass ein höheres Oxyd von der Formel H_2O_4 bestehe.

Um das Vorhandensein eines solchen Stoffes nachzuweisen, wurden die zu untersuchenden Flüssigkeiten mit Kaliumpermanganat in einem Apparate titriert, der gleichzeitig den entwickelten gasförmigen Sauerstoff zu messen gestattete, und es wurden sowohl mit der von der Oxydation des Palladiumwasserstoffs herrührenden Flüssigkeit, wie mit den Lösungen der Peroxyde von Kalium und Natrium, wie auch endlich mit Caroscher Säure (Ammoniumpersulfat und konzentrierte Schwefelsäure) Versuche angestellt. In allen Fällen wurde mehr Sauerstoff erhalten, als wenn in der Lösung nur Wasserstoffperoxyd vorhanden gewesen wäre, am meisten bei der Caroschen Säure, wo das Verhältnis 1 : 1·65 war.

Schliesslich spricht der Verf. seine Überzeugung dahin aus, dass in den Lösungen H_2O_4 und nicht H_2O_3 vorhanden gewesen sei. H_2O_3 könne glatt in $H_2O + O_2$ zerfallen und dürfte daher keine Oxydationswirkung, bez. nur die des „molekularen Sauerstoffs" zeigen. *W. O.*

---

98. Untersuchungen zur Bestimmung des Einflusses der verschiedenen Chromogene in der Molekel auf die Farbe und die anderen Eigenschaften der Farbstoffe von F. Reverdin und P. Crépieux (Arch. sc. phys. nat. **10**, 112—121. 1900). Verschiedene Abkömmlinge des Nitro-*o*-toluidins wurden diazotiert und mit Naphtolsulfonsäure 1·4 gepaart. Die entstehenden Farbstoffe wurden auf Färbung, Lichtechtheit und Löslichkeit untersucht Es ergaben sich namentlich in Bezug auf die Lichtempfindlichkeit Übereinstimmung darin, dass der Stoff insbesondere dadurch „unecht" wurde, dass die Nitrogruppe in *o*-Stellung zur Diazogruppe steht. *W. O.*

---

99. Numerische Studien die Zustandsgleichung der Flüssigkeiten von Ph. A. Guye und L. Friedrich (Arch. sc. phys. nat. **9**, 505—531. 1900). Mit Recht machen die Verff. aufmerksam, dass trotz der vielfachen Benutzung der Formel von van der Waals es nur wenige Ausrechnungen der Konstanten a und b in der Litteratur giebt, und teilen eine Reihe solcher Rechnungen mit. Es werden hierbei zwei verschiedene Formen der Gleichung unterschieden: die auf das Volum Eins und die auf ein Mol bezogene. Die zweite, welche die Form $(P + a/V^2)(V - b) = RT$ hat, ist nicht nur die rationellere, sondern auch viel einfacher in der Berechnung; doch geben sie die nach beiden Formeln berechneten Werte. Nimmt man als Einheiten ccm und Atm. an, so erhält R den Wert 22410, als Mittelwert der Messungen von Morley und von Leduc an Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff; dabei ist $O = 16$ und $H = 1{\cdot}008$ gesetzt. Mittels der Formeln $b = RT_c/8P_c$ und $a = 27P_cb^2$ ist die nachstehende Tabelle berechnet worden, in der M das Molekulargewicht und K_c der kritische Koëffizient T/P ist. Die Zahlen beziehen sich auf die zweite Formel, d. h. auf ein Mol.

Stoff	M	K_c	Mol	
			$a \times 10^{-6}$	b
1. NH_3	17·02	3·50	4·01	36·0
2. NH_3	17·02	3·58	4·11	36·7
3. $NH_2C_2H_5$	31·04	5·94	7·40	61·0
4. $NH(CH_3)_2$	45·06	7·79	9·65	79·9
5. NH_2CH_5	45·06	6·82	9·44	75·7
6. $N(CH_3)_3$	59·08	10·57	13·0	108
7. $NH_2C_3H_4$	59·08	9·82	13·7	101
8. $NH(C_2H_5)_2$	73·10	12·23	17·0	125
9. $N(C_2H_5)_3$	101·1	17·73	26·8	182
10. $NH(C_3H_7)_2$	101·1	17·74	27·7	182
11. $(CH_3)_2O$	46·05	7·06	8·08	72·5
12. $CH_3O.C_2H_5$	70·08	9·53	11·96	97·8
13. $(C_2H_5)_2O$	74·08	13·13	17·44	34·7
14. $HCO_2.CH_3$	60·04	8·22	11·38	84·34
15. $HCO_2.C_2H_5$	74·05	10·85	15·68	111·4
16. $CH_3CO_2.CH_3$	74·05	10·94	16·10	112·3
17. $HCO_2.C_3H_7$	88·08	13·42	20·52	137·8
18. $CH_3CO_2.C_2H_5$	88·08	13·77	20·47	141·3
19. $C_2H_5CO_2.CH_3$	88·08	13·41	20·24	137·7
20. $CH_3CO_2.C_3H_7$	102·1	16·56	25·86	169·9
21. $C_2H_5CO_2.C_2H_5$	102·1	16·46	25·55	168·9
22. $C_3H_7CO_2.CH_3$	102·1	16·20	25·52	166·2
23. $C_3H_8CO_2.CH_3$ (iso)	102·1	15·96	24·52	163·7
24. C_6H_5Fl	96·06	12·54	19·95	128·7
25. C_6H_5Cl	112·5	14·18	25·54	145·5
26. C_6H_6	78·7	11·72	18·71	120·3
27. C_6H_6	78·7	11·25	18·02	115·4
28. $C_6H_5.CH_3$	92·09	14·27	24·08	146·4
29. $C_6H_5.C_2H_5$	106·1	16·26	28·63	166·8
30. $o-C_6H_4(CH_3)_2$	106·1	17·11	30·00	175·6
31. $m-C_6H_4(CH_3)_2$	106·1	17·28	30·39	177·3
32. $p-C_6H_4(CH_3)_2$	106·1	17·64	30·96	181·0
33. $C_6H_5C_3H_7$	120·1	19·11	35·89	202·9

Stoff	M	K_c	Mol $a \times 10^{-6}$	Mol b
34. $C_6H_5CH(CH_3)_2$	120·1	19·74	35·68	202·6
35. $C_6H_3(CH_3)_3$ (1.3.5)	120·1	19·30	34·35	198·0
36. $C_6H_3(CH_3)$ (1.3.4)	120·1	19·70	36·65	202·2
37. $C_6H_5\,C_4H_9$(iso)	134·2	20·90	38·63	214·5
38. $C_6H_4\cdot CH_3\cdot C_3H_7$	134·2	22·78	42·20	233·8
39. C_5H_{12}	72·11	15·66	20·93	160·7
40. C_5H_{12} (iso)	72·11	13·82	18·07	141·8
41. C_5H_{12} (iso)	72·11	13·99	18·33	143·6
42. C_5H_{10} (Isoamylen)	60·06	13·71	18·10	140·6
43. C_6H_{14}	86·13	17·14	24·75	175·9
44. C_6H_{14}	86·13	16·92	24·41	173·6
45. C_7H_{16}	100·2	20·10	30·85	206·2
46. C_8H_{18}	114·2	22·60	36·58	231·9
47. $C_{10}H_{22}$	142·2	28·33	48·59	290·7
48. CH_3Cl	50·47	5·68	6·85	58·27
49. C_2H_5Cl	64·49	8·44	10·92	86·55
50. C_2H_5Cl	64·49	8·66	11·22	88·88
51. C_3H_7Cl	78·50	10·08	14·16	103·4
52. $(CH_2)_6$	84·11	13·89	21·84	142·5
53. H_2O	18·02	3·28	5·95	33·60
54. H_2O	18·02	3·18	5·77	32·65
55. CH_3OH	32·03	6·535	9·53	67·05
56. C_2H_5OH	46·05	8·231	15·22	84·46
57. C_3H_7OH	60·07	10·70	16·32	109·8
58. CH_3CO_2H	60·04	10·41	17·60	106·9
59. CCl_4	153·8	12·37	19·20	126·9
60. $SnCl_4$	260·3	16·01	26·94	164·3
61. H_3P	34·0	5·09	4·72	52·2
62. H_2S	34·1	4·14	4·40	42·5
63. HCl	36·46	3·92	3·62	40·2
64. HCl	36·46	3·78	3·50	38·8
65. C_4H_4S	84·09	12·40	20·86	127·3
66. CS_2	76·12	7·49	11·63	76·89
67. $(CN)_2$	52·02	6·43	7·26	65·0
68. C_2H_2	26·02	4·56	4·02	46·8
69. CH_4	16·03	3·48	1·89	35·7
70. C_2H_6	30·05	6·81	5·94	69·92
71. CO_2	44·00	4·17	3·612	42·84
72. SO_2	64·06	5·43	6·61	55·7
73. N_2O	44·01	4·23	3·72	43·4
74. N_2O	44·01	4·11	3·62	42·3
75. NO	30·00	2·52	1·29	25·9
76. O_2	32·00	3·10	1·37	31·8
77. O_2	32·00	3·04	1·33	31·2
78. Ar	40	3·00	1·30	30·82
79. CO	28·00	3·67	1·38	37·7
80. CO	28·00	3·76	1·43	38·6
81. N_2	28·01	3·61	1·30	37·1
82. N_2	28·01	3·85	1·39	39·5
83. H_2	2·02	1·93	0·211	19·75

W. O.

100. Über die Beziehungen zwischen der Konstitution und der Farbe der isomeren Rosinduline von F. Kehrmann (Arch. sc. phys. nat. **10,** 97—111. 1900). Aus dem Vergleich der verschiedenen Absorptionsspektren in verdünnter alkoholischer Lösung ergab sich zunächst eine Bestätigung des Salzes, dass die Einführung der Amidogruppe die Absorption immer vergrössert; hierbei geht die ursprünglich gelbrote Farbe der Ausgangsstoffe in rot bis blau über. Die roten Verbindungen enthalten den Substituenten in der Parastellung zum tertiären Stickstoff, während er bei den blauen in der Parastellung zum quaternären Stickstoff ist; letztere Beziehung ergiebt also einen grösseren Einfluss. Dies hatte sich bereits aus früheren Untersuchungen ergeben (Arch. **6,** 194); die vorliegenden neuen Beobachtungen bestätigen dies und lassen ausserdem einen ungewöhnlich grossen Einfluss der Aminogruppe erkennen, der alle bekannten Fälle übertrifft. Die Abhandlung schliesst mit einer Zusammenstellung der untersuchten Fälle und dem Versprechen genauerer Mitteilung der Einzelheiten. *W. O.*

---

101. Thermische Untersuchung der Gallussäure (Trioxybenzoësäure) von G. Massol (Bull. Soc. chim. 1900, 614—615). Die entwässerte Säure löst sich mit —45 K. pro Mol; die Lösung giebt mit je einem Mol Natron folgende Wärmetönungen: 131, 73, 60, 26, 10, zusammen 301 K. Der Verf. findet Schwierigkeiten, diese Ergebnisse mit der bekannten Konstitution der Säure in Einklang zu bringen.

Das Mononatriumsalz krystallisiert mit $3 H_2O$ und löst sich mit —84 K. in Wasser. *W. O.*

---

102. Thermische Untersuchung der Pyrogallolkarbonsäure von G. Massol (Bull. Soc. Chim. 1900, 646—647). Die wenig lösliche Säure hat im wasserfreien Zustande die Lösungswärme —63 K. und giebt mit aufeinanderfolgenden Äquivalenten Natronlösung die Wärmetönungen 130, 66, 22, 1, 1 K. Die Lösungswärme des Natriumsalzes ist —14 K. *W. O.*

---

103. Thermische Untersuchung der normalen Adipinsäure von G. Massol (Bull. Soc. Chim. 1900, 100—101). Ein Mol der Säure löst sich in einem Mol Kali unter Entwickelung von 69 K. zum sauren Salz, welches mit einem zweiten Mol Kali 134 K. giebt. Das wasserfreie neutrale Kaliumsalz hat eine Lösungswärme von + 27 K. *W. O.*

---

104. Wirkung des Wasserstoffs auf das Selenquecksilber und die umgekehrte Reaktion von H. Pélabon (Bull. Soc. Chim. 1900, 211—216). Die Einwirkung des Wasserstoffs auf das Quecksilberselenid beginnt bei 440° merklich zu werden; bei 540° ist die Reaktion deutlich und findet nach beiden Richtungen statt. Wird der Wasserstoff unter Atmosphärendruck in die Röhren gebracht, so ist nach erreichtem Gleichgewicht der Teildruck des Selenwasserstoffs 15% des Gesamtdruckes. Entsprechend der Wärmetönung nimmt die Menge des Selenwasserstoffs mit steigender Temperatur zu. Da ferner bei dieser Temperatur das Quecksilber dampfförmig ist, so nimmt das Volum bei der Reaktion auf das Doppelte zu, die Reaktion muss also durch Druckverminderung befördert werden. In der That wurden für 39 cm Anfangsdruck des Wasserstoffs 19·5%, für 19 cm

27·4 °/₀ *HSe* gefunden. Berechnet man diese Zahlen nach dem Massenwirkungsgesetz, so ergiebt die Konstante $K = 0·0182$, 0·0179, 0·0185, also recht übereinstimmend. *W. O.*

105. Untersuchung über das Tropfen, mit Hinblick auf ein Verfahren der Molekulargewichtsbestimmung von G. Rosset (Bull. Soc. Chim. 1900, 245—250). Nach bekannten Beobachtungen wächst die Oberflächenspannung der Salzlösungen annähernd proportional dem Salzgehalt. Der Verf. hoffte, in den hierbei auftretenden Konstanten molekulare Beziehungen zu finden, und hat zunächst das Proportionalitätsgesetz geprüft, indem er aus einer Mariotteschen Flasche die Lösung ausfliessen liess und das Gewicht von 100 Tropfen bestimmte, die an einer ebengeschliffenen kapillaren Mündung sich bildeten. Es ergab sich, dass die Proportionalität nicht streng besteht, wenn sie auch für geringe Konzentrationen mit genügender Annäherung gültig ist. Ferner aber ergab sich, dass die Tropfenzahl derselben Lösung (aus wohlbekannten Gründen) sich mit dem Drucke, unter dem der Ausfluss stattfand, veränderlich zeigte, und zwar ging sie durch ein Minimum. Molekulare Beziehungen haben sich zunächst noch nicht ergeben. *W. O.*

106. Über die Wirkung der Jodide und der Jodwasserstoffsäure auf die schweflige Säure von A. Berg (Bull. Soc. Chim. 1900, 499—501). Wenn man zu einer Lösung von schwefliger Säure wachsende Mengen von Jodkalium oder einem anderen Jodid setzt und die Lösungen belichtet, so färben sie sich gelb und setzen nach einiger Zeit Schwefel ab, um so schneller, je mehr Jodid sie enthalten. (In der Darstellung des Verf. besteht hierüber ein Widerspruch, der wahrscheinlich von einer versehentlichen Umkehrung der Reihenfolge in der Tabelle herrührt.) Schliesslich wird die Lösung wieder farblos und besteht dann aus Schwefelsäure, während eine entsprechende Menge Schwefel abgeschieden ist. Diese Reaktion findet auch im Dunkeln statt, nur viel langsamer, und verläuft bei höherer Temperatur viel schneller. Das anwesende Jodid findet sich unverändert wieder; es liegt also eine katalytische Wirkung vor. Ohne die Anwesenheit von Jodid findet sie nicht statt. (Indessen ist schon vor langer Zeit von Wöhler festgestellt worden, dass reine Lösungen von schwefliger Säure bei hoher Temperatur im zugeschmolzenen Rohre sich ebenso zersetzen.)

Der Verf. deutet die Wirkung durch die Annahme, es fände zwischen dem Jodid und dem Schwefeldioxyd die Bildung einer Verbindung statt (Péchard Compt. rend. **130**, 1188), die in Jodid, Schwefelsäure und Schwefel zerfällt.

Hierzu bemerkt Volhard (ibd. 673—674), dass er schon vor langer Zeit auf diese Katalyse hingewiesen habe (Lieb. Ann. **242**, 93). Er ist der Meinung, dass zunächst der Jodwasserstoff von der schwefligen Säure unter Bildung von Schwefel und Jod oxydiert wurde, worauf das freie Jod einen anderen Teil der schwefligen Säure zu Schwefelsäure oxydiert, während es selbst wieder in Jodwasserstoff übergeht. *W. O.*

107. Versuche über die Theorie der Färbung von P. Sisley (Bull. Soc. Chim. 1900, 865—874). Der Verf. bekennt sich als einen Anhänger der Wittschen Lösungstheorie und bringt zu Gunsten derselben einige interessante Experimente bei. Bekanntlich färbt sich Seide in einem Bade eines Rosanilinsalzes,

indem die Säure dieses Salzes im Bade verbleibt. Es wurde nun weiter konstatiert, dass wenn man in $^{1}/_{50}$-Natron etwas Rosanilinbase auflöst und in die farblose Flüssigkeit Seide bringt, sie auch jetzt sich beim Erhitzen rot färbt. Dieselbe Lösung, mit reinstem Amylalkohol ausgeschüttelt, färbt diesen in der Kälte nicht, wohl aber in der Wärme. Viel schöner kann man die gleiche Reaktion mit Krystallviolett erhalten. Fällt man die Lösung des Salzes in der Kälte mit Natron, so erhält man die Farbbase, die beim Umkrystallisieren aus alkalischem Alkohol ganz farblos wird. Sie ist in Wasser nicht löslich, färbt aber, darin aufgeschlämmt, Seide beim Kochen violett, selbst bei Anwesenheit von 0·1% Natron. Die in Wasser aufgeschlämmte Base färbt kalten Amylalkohol nicht, wohl aber heissen. Ebenso wie Amylalkohol verhält sich Anilin; andere nicht mit Wasser mischbare Lösungsmittel bleiben ungefärbt. Zur Erklärung dieser Erscheinungen wird die Arbeit von Hantzsch (Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 752) herangezogen, in welcher die Existenz isomerer gefärbter und farbloser Formen der Triphenylmethanfarbstoffe nachgewiesen ist.

Durch Alkohol wird die Seide wieder beim Kochen entfärbt, und im Alkohol befindet sich die farbige Form; die Seide erleidet hierbei keinen Gewichtsverlust, so dass die Annahme einer Salzbildung auf Kosten der Bestandteile der Seide ausgeschlossen ist.

Es werden ausserdem noch mehrere interessante Reaktionen beschrieben, die vom Standpunkt der gegenwärtigen Theorien unter Berücksichtigung der Hydrolyse leicht erklärt werden können; der Verf. giebt sie als Rätsel.

Zum Schluss wird erwähnt, dass ein Widerspruch gegen die Lösungstheorie insofern besteht, als eine Sättigung der Faser einzutreten scheint, lange bevor die Sättigung der wässerigen Lösung erfolgt ist. Während also geringen Konzentrationen des Farbstoffes gegenüber sich die Seide verhält, als sei ihr Teilungskoëffizient gegen Wasser sehr gross, kehrt sich dies Verhältnis bei zunehmender Konzentration um. (Hier wird wohl die Lösungstheorie durch eine Theorie der Adsorption zu ergänzen oder ersetzen sein.) *W. O.*

---

108. Thermochemie der Acetale einwertiger Alkohole von M Delèpine (Bull. Soc. Chim. 1900, 912—915). Folgende Verbrennungswärmen wurden gemessen:

	konst. Volum	konst. Druck
Dimethylformal	4619 K.	4625 K.
Diäthylformal	7726 K.	7738 K.
Dipropylformal	10831 K.	10849 K.
Diisobutylformal	13916 K.	13939 K.
Diisoamylformal	17041 K.	17070 K.
Dimethylacetal	6190 K.	6199 K.
Diäthylacetal	9289 K.	9304 K.

Die gewohnten Beziehungen finden sich wieder. *W. O.*

Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und Löslichkeit.

Von

George A. Hulett.

Die folgende Untersuchung wurde durch Versuche angeregt, die ich anstellte, um eine genauere Vorstellung von der Zeit zu gewinnen, die nötig ist, Wasser mit Gips zu sättigen. Diese gesättigte Lösung wurde nach dem Vorschlag von Kohlrausch zur Bestimmung der Kapazität eines Leitfähigkeitsgefässes benutzt.

Die Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Krystallform ist von P. Curie[1]) entwickelt worden. Seine Betrachtungen führen unmittelbar zu dem Schlusse, dass in einem Gemische von verschieden grossen Krystallen unter der Mutterlauge die kleinen aufgelöst werden und die grösseren wachsen, mit dem Gesamtresultate, dass die Gesamtoberfläche des festen Körpers vermindert wird.

Es ist eine der analytischen Chemie wohlbekannte Thatsache, dass viele feste Körper, wenn sie frisch gefällt sind, durch ein gewöhnliches Filter gehen; wenn sie aber einige Zeit in ihrer Flüssigkeit gestanden haben, lässt sich der Niederschlag leicht von der Flüssigkeit durch Filtrieren scheiden. Dieser Unterschied wird dem Umstande zugeschrieben, dass der Niederschlag grobkörniger geworden ist.

Gewöhnlich vermeidet man bei chemischen Operationen diesen Übelstand dadurch, dass man in heissen Lösungen ausfällt; dann kann man sofort filtrieren. Der Niederschlag ist in diesem Falle anfangs wahrscheinlich ebenso fein, als wenn er kalt gefällt wird, aber bei dieser hohen Temperatur tritt die Grobkörnigkeit sehr rasch ein.

Die Ursache für diese Umwandlung ist höchst wahrscheinlich die folgende. Wenn ein Stoff aus einer Flüssigkeit ausgefällt wird, sind die Teilchen durch Zufall von verschiedener Grösse, und jedes Teilchen vergrössert die Oberfläche der Flüssigkeit durch seine eigene Oberfläche. Wir wissen nun, dass alle Flüssigkeiten und vermutlich auch alle festen Körper eine gewisse Oberflächenspannung besitzen, d. h. ein Bestreben, ihre Gesamtoberfläche zu vermindern.

[1]) Bull. Soc. Min. **8**, **145** (1885).

In einem Niederschlage ist nun die Grenze zwischen fest und flüssig der Sitz einer gewissen Energie, die bestrebt ist, die gemeinsame Oberfläche zu vermindern. Falls die Flüssigkeit Wasser ist, würde diese Energie gegenüber Luft 77 Dynen pro qcm betragen.

Für eine gegebene Menge Niederschlag muss es ein Maximum gemeinsamer Oberfläche bei einem Minimum der Grösse der Teilchen geben, und ein Minimum an Oberfläche, wenn der Niederschlag eine einzige Kugel bildet. Wenn der feste Körper zwei gleiche Kugeln bildet (statt einer), ist die Gesamtoberfläche um 26 % grösser. Eine Reduktion auf 100 kleine Kugeln würde eine Zunahme der Gesamtoberfläche auf 364 % bedingen. In einem fein verteilten Niederschlage strebt die Oberflächenenergie eine Verminderung der gemeinsamen Oberfläche an; das bedeutet ein Wachsen der Teilchen. Dass die Oberflächenenergie in Niederschlägen dies wirklich thut, ist von Ostwald[1]) betont worden.

Der Mechanismus des Wachsens der grösseren Teilchen auf Kosten der kleineren ist nichts weiter als ein beständiges Lösen der kleinen Teile und Wiederausfällen auf die grösseren. Das lässt sich auch erwarten; bei Flüssigkeiten ist nämlich, je konvexer die Oberfläche der Flüssigkeit ist, desto grösser die Dampfspannung[2]). Dies lässt sich experimentell zeigen, indem in einer Schicht feiner Tröpfchen, z. B. in einem Beschlag von sublimiertem Schwefel, die Tröpfchen, die zufällig grösser sind als ihre Nachbarn, weiter wachsen, während die benachbarten kleinen mit dem grösseren Dampfdruck verschwinden.

Aus der wohlbekannten Analogie zwischen Dampfdruck von Flüssigkeiten und Lösungsdruck fester Körper[3]) können wir erwarten, dass der Lösungsdruck eines festen Körpers und folglich seine wirkliche Löslichkeit ebenfalls eine Funktion der Oberflächenenergie ist. Die Löslichkeit eines Stoffes muss sich bei konstanter Temperatur mit der Verkleinerung der Teilchen vergrössern.

Haben wir ein heterogenes System, gebildet aus einer Lösung in Berührung mit einer Menge verschieden grosser Teilchen einer gegebenen Substanz, und ist die Lösung in Bezug auf die kleinsten Teilchen gesättigt, so muss sie in Bezug auf die grössten übersättigt sein, und diese müssen wachsen und eine Verminderung der Konzentration der Lösung verursachen. Dadurch ist die Lösung nicht mehr im Gleichgewicht mit den kleinen Teilchen, und diese werden aufgelöst. Diese beiden Umfor-

---

[1]) Analyt. Chemie (3. Aufl.) S. 15 und 23.
[2]) Ostwald, Grundlinien, S. 152.
[3]) Nernst, Theor. Chemie (3. Aufl.) S. 444.

mungen dauern fort, bis die Oberflächenenergie ein Minimum geworden ist; dann und nur dann ist das System im Gleichgewicht.

Auch bei allotropen Formen desselben Stoffes muss, wie van't Hoff[1]) gezeigt hat, die unbeständigere Form, d. h. die mit der grösseren freien Energie, den grösseren Dampfdruck haben und auch in jeder Flüssigkeit leichter löslich sein, sonst wäre es möglich, ein perpetuum mobile aufzustellen.

Dieselben Gründe lassen sich in unserem Falle geltend machen: die feineren Teilchen besitzen die grössere freie Energie, sind unbeständiger und müssen daher leichter löslich sein in irgend einem Lösungsmittel.

Angesichts der oben skizzierten Erwägungen muss man eine solche Ursache und Wirkung annehmen; aber wie Ostwald[2]) bemerkt, müssen die Teilchen so klein sein, ehe eine messbare Wirkung zu bemerken ist, dass es noch einige Zeit dauern wird, bis die Erscheinung quantitativ durch Experimente bewiesen werden kann.

Kürzlich hat jedoch Ostwald[3]) einige Beweise erhalten.

Im Gegensatz zu Cohen[4]) betrachtet Ostwald den Unterschied zwischen rotem und gelbem Quecksilberoxyd als verursacht nur durch einen Unterschied in der Grösse der Teilchen und nicht durch allotropische Modifikationen; denn durch einfaches Zerreiben des roten Oxyds kann man das gelbe Pulver erhalten. Um diesen Punkt weiter zu untersuchen, wurde der Einfluss der beiden Quecksilberoxyde auf das Gleichgewicht $HgO + 2KBr + H_2O \rightleftarrows 2KOH + HgBr_2$ geprüft. Eine Lösung von Bromkalium wurde in einem Thermostaten mit überschüssigem rotem Oxyd geschüttelt, und eine andere mit überschüssigem gelbem, bis Gleichgewicht erreicht war. Dann wurde die Konzentration des Kaliumhydroxyds in den klaren Flüssigkeiten durch Titrieren mit $^1/_{50}$-norm. *HCl* bestimmt. Die Gleichgewichtskonzentration des Kaliumhydroxyds mit der gelben Modifikation war grösser als bei dem roten Oxyd. Dies zeigt, dass die gelbe Modifikation löslicher ist als die rote, und zwar um 7 %.

Weiter war es möglich, durch einfaches Zerreiben des roten Oxyds nicht nur dasselbe Resultat wie mit dem gelben Oxyd zu erhalten, sondern sogar eine grössere Löslichkeit und auch alle Zwischenwerte.

Wenn ferner die Lösung, die im Gleichgewicht mit dem gelben

[1]) Vorlesungen II, 125.

[2]) Analyt. Chemie (3. Aufl.) S. 24.

[3]) Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper: Diese Zeitschr. **34**, 495 (1900).

[4]) Diese Zeitschr. **34**, 69 (1900).

Oxyd war, in Berührung mit dem grobkörnigeren roten Oxyd gebracht wurde, trat eine Abnahme der Konzentration des *KOH* ein, d. h. das Gleichgewicht konnte von beiden Seiten erreicht werden.

Weiter wurden eine Anzahl Stoffe in derselben Weise untersucht, und überall liess sich die Beziehung zwischen Löslichkeit und Grösse der Teilchen nachweisen; die Änderung betrug $^1/_2$—3%. Quecksilberoxyd zeigt die grössten Unterschiede in der Löslichkeit des feinen und groben Oxyds.

Wie mir Herr Prof. Ostwald gütigst mitteilt, werden in seinem Laboratorium darüber noch weitere Untersuchungen angestellt.

Unabhängig von Ostwalds Arbeit habe ich die gleiche Erscheinung beobachtet und veröffentliche auf seine Veranlassung hiermit meine Ergebnisse.

Löslichkeit des Gipses.

Kohlrausch[1]) bereitet eine gesättigte Lösung von Gips wie folgt: Das Mineral wird gepulvert, mehrmals durch Dekantieren gewaschen und dann mit Wasser bei der gewünschten Temperatur (18°) bis zur Sättigung digeriert.

Diese Lösung wird gebraucht, um die Kapazität der Leitgefässe zu bestimmen.

Nach diesen Angaben wurde eine Lösung hergestellt und 48 Stunden stehen gelassen, gelegentlich geschüttelt, um die Sättigung gewiss zu machen, und dann zur Kontrolle der Kapazität eines Leitfähigkeitsgefässes verwendet.

Um eine Vorstellung von der Länge der Zeit zu gewinnen, die gebraucht wird, um Wasser mit Gips zu sättigen, wurde etwas Leitfähigkeitswasser in das Gefäss gebracht und dann etwas gepulverter Gips (erhalten durch Kratzen eines Krystalls mit einem steifen Platinspatel) zugefügt. Das Gemisch wurde mit den Elektroden umgerührt und die Veränderung in der Leitfähigkeit beobachtet, während der Gips sich löste. Die Leitfähigkeit wurde nach drei Minuten konstant und zeigte eine grössere Konzentration des gelösten Gipses als die der Lösung, die 48 Stunden gestanden hatte.

Diese grössere Leitfähigkeit könnte von Verunreinigungen des Gipses herrühren, da das Pulver nicht gewaschen wurde, wie von Kohlrausch angegeben; aber die Möglichkeit, dass der Unterschied daher komme, dass das abgekratzte Pulver feiner verteilt ist, bot sich sofort dar. Um dies zu prüfen, wurde etwas von der „Kohlrauschschen Lösung“ in das

[1]) Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen S. 77.

Leitfähigkeitsgefäss gethan und zu dieser gesättigten Lösung wurde etwas Gips gethan, der so fein wie möglich in einem Achatmörser gepulvert war.

Diese Mischung zeigte ein schnelles Wachsen der Leitfähigkeit, einen Unterschied von 17 mm an der Brücke; bald aber fing die Leitfähigkeit an geringer zu werden, erst schnell, dann immer langsamer, endlich nach drei Tagen zeigte die Ablesung an der Brücke nur 1 mm Unterschied gegenüber der ursprünglichen Lösung.

Dieser Versuch lässt darauf schliessen, dass das beobachtete Steigen der Leitfähigkeit nicht von einer löslichen Verunreinigung herrührt, sondern wahrscheinlich von der grösseren Löslichkeit der fein verteilten Substanz; und die nachfolgende Abnahme in der Leitfähigkeit ist genau das, was wir erwarten würden; denn wenn die Lösung in Bezug auf die feineren Teilchen gesättigt war, muss sie übersättigt sein in Bezug auf die gröberen. Die oben skizzierten Veränderungen fanden statt und konnten mit dem Telephon verfolgt werden.

Eine andere Möglichkeit der Erklärung wäre in der grösseren Löslichkeit des entwässerten Gipses ($CaSO_4$) im Vergleich mit gewöhnlichem Gipse ($CaSO_4.2H_2O$) gegeben. Wenn wir die unwahrscheinliche Annahme machen wollten, dass das Zerreiben den Gips entwässerte, dann könnten wir ebenfalls die oben beobachteten Veränderungen erwarten. Angefeuchteter Gips jedoch, der gepulvert wurde, zeigte dieselben Erscheinungen. Auch Baryumsulfat wurde genommen, eine anhydrische Verbindung, die nur in einer Modifikation existiert, und dieser Stoff zeigte die Wirkung der Feinheit der Teilchen auf die Lösung sogar noch ausgesprochener als der Gips, wie später gezeigt werden soll.

Es war daher interessant, das Minimum und Maximum der Löslich- des Gipses bei einer gegebenen Temperatur zu bestimmen.

25° (korrigiert) wurde gewählt. Der grosse Thermostat behielt eine sehr konstante Temperatur ($\pm 0{\cdot}05^0$). Die Leitfähigkeiten wurden auf die gewöhnliche Weise bestimmt und die wohlbekannte Kohlrauschsche Form des Apparates benutzt (geliefert von Hartmann und Braun). Die Kapazität der Arrheniusschen Leitfähigkeitsgefässe wurde von Zeit zu Zeit mit einer sorgfältig hergestellten $^1/_{50}$-normalen Chlorkaliumlösung bestimmt (alle Materialien wurden gut gereinigt).

Das Leitfähigkeitswasser wurde in grossen Mengen hergestellt nach der Methode des Autors[1]) und zeigte eine Leitfähigkeit von 1·20 (bis 1·30) $\times 10^{-6}$ bei 25°. Alle Flaschen waren aus bestem Jenaglas, und grosse Sorgfalt wurde darauf verwendet, jede Verunreinigung zu ver-

[1]) Diese Zeitschr. **21**, 297 (1896).

meiden, die die Leitfähigkeit beeinflussen konnte. Besonders war die Luft im Zimmer frei von Kohlensäure und anderen Verunreinigungen.

Der Gips, der benutzt wurde, war ein besonders klares, schönes Stück. Aus dem Vorkommen dieses Minerals in der Natur sollte man vermuten, dass es mit Chlornatrium verunreinigt sei, aber eine gesättigte Lösung des Materials, das bei dieser Untersuchung gebraucht wurde, zeigte keine Gegenwart von Chlor bei Prüfung mit Silbernitrat. Obwohl man, wenn man viel von dem feinen Pulver mit ein wenig Wasser schüttelte, in der Lösung eine Spur Chlor entdecken konnte, war doch die Menge Chlor in der Lösung, wenn Wasser mit grobkörnigem Gips gesättigt wurde, geringer als die Konzentration des Chlors, die nötig ist, eine gesättigte Lösung von Chlorsilber zu bilden, folglich ein Fehler in der Leitfähigkeit, der durch diese Verunreinigung verschuldet wird, würde weniger sein als ein Teil auf 2000, ein Fehler, der durchaus vernachlässigt werden kann.

Das erste war, die minimale Löslichkeit bei 25° zu bestimmen. Theoretisch[1]) ist das die Lösung, die mit einer ebenen Oberfläche von Gips im Gleichgewicht ist, denn eine konvexe Oberfläche muss eine grössere Löslichkeit haben und eine konkave eine geringere als diese Lösung, welche wir nach Übereinkunft die normal gesättigte nennen.

Diese Lösung ist erst herzustellen. Praktisch ist kein merkbarer Unterschied zwischen einer Lösung, die gesättigt ist mit überschüssigem, grobkörnigem Gips (nachdem alle feinen Teilchen durch Waschen ausgeschlämmt sind) und der theoretischen Lösung. Eine solche Lösung wird also normal gesättigt sein. Bei der Herstellung dieser Lösung stellt sich bald heraus, dass die gewöhnliche Methode, eine Schüttelvorrichtung zu verwenden (wo die Flasche mit Inhalt um eine Axe im Thermostat rotiert), nicht brauchbar ist, da die Gipsteilchen mechanisch feiner zerteilt werden, so dass die Löslichkeit merklich wächst.

Eine Schicht grober, sorgfältig gewaschener Gipsstückchen wurde in eine weithalsige, 2 Liter fassende Erlenmeyersche Flasche gebracht und ungefähr 7 cm hoch mit Wasser bedeckt. Dieses Lösungsmittel wurde durch eine kleine, elektrisch betriebene Schiffsschraube in Bewegung gehalten. So war die Flüssigkeit in beständiger Bewegung, während die Gipsteilchen ruhig lagen. Die Flasche stand natürlich im Thermostat (25°).

Von Zeit zu Zeit wurden 10 ccm von der Flüssigkeit herausgenommen und auf ihre Leitfähigkeit geprüft. Nach drei Stunden hatte diese das Maximum erreicht (0·002206).

[1]) Ostwald, Zeitschr. f. analyt. Chemie **34**, 502.

Auf dieselbe Weise wurde eine Lösung bei 35° gesättigt und dann in den Thermostat zurückgebracht, und die Lösung zeigte bei 25° eine grössere Leitfähigkeit als oben. Das Umrühren wurde fortgesetzt, und die Leitfähigkeit verminderte sich und hatte in etwas mehr als 12 Stunden wieder den alten Wert erreicht. So ist das Gleichgewicht von beiden Seiten erreichbar. Die Leitfähigkeit einer bei 25° normal gesättigten Lösung von Gips ist 0·002206 (bezogen auf den Widerstand in Ohms eines Würfels der Lösung, der ein Kubikzentimeter ist).

Aus der Leitfähigkeit kann die Konzentration berechnet werden, vorausgesetzt, dass man die Ionenbeweglichkeit kennt; aber die Werte für $Ca^{\cdot\cdot}$ und SO_4'' scheinen nicht genau genug zu sein; ausserdem müssen sie von 18 auf 25° umgerechnet werden, wozu man einen ziemlich willkürlichen Temperaturkoëffizienten brauchen muss.

Deshalb scheint es geraten, die Konzentration dieser Lösung auf andere Weise zu bestimmen, und das Resultat kann dann als Basis zur Berechnung anderer Konzentrationen aus ihrer Leitfähigkeit benutzt werden.

100 ccm der normal gesättigten Lösung wurden in einer gewogenen Platinschale verdunstet. Staub wurde sorgfältig ferngehalten und ebenso Verlust vermieden beim Glühen des Rückstandes. Der Rückstand konnte Dunkelrotglut ertragen und wurde so auf vollständig konstantes Gewicht gebracht.

Zwei Bestimmungen ergaben 0·2085 und 0·2080 g $CaSO_4$ aus 100 ccm der normal gesättigten Lösung; zwei Bestimmungen des SO_4 als $BaSO_4$ ergaben im Durchschnitt (auf $CaSO_4$ berechnet) 0·209 g

Also enthält eine bei 25° normal gesättigte Lösung in einem Liter 2·085 g $CaSO_4$ oder 2·631 Gips oder 15·330 Millimol im Liter und hat eine Leitfähigkeit von 0·002206.

Etwas der normal gesättigten Lösung wurde auf 2·042 g $CaSO_4$ in einem Liter oder 0·03-norm. verdünnt. Auch verdünntere Lösungen bis zu 0·00005-norm. wurden hergestellt und deren Leitfähigkeit bei 25° bestimmt. Das Wasser, das verwendet wurde, hatte eine Leitfähigkeit von $1{\cdot}25 \times 10^{-6}$ und, wo nötig, wurde das berücksichtigt.

$^1/_2\,CaSO_4$	Äquivalente Leitfähigkeit
0·00005-normal	125
0·0005-	126
0·001-	121·5
0·002-	114·4
0·003-	108
0·005-	99·8
0·01-	89·65

$^2/_2\, CaSO_4$		Äquivalente Leitfähigkeit
0·02-		79
0·03-		72·5
(0·04-	extrapoliert	67·5)
(0·05-	"	63·25)

Die Dissociation scheint demnach ein wenig unter 0·001-norm. vollständig zu sein; die äquivalente Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung ist ungefähr 125. Diese Resultate wurden verwendet, die Konzentration aller $CaSO_4$-Lösungen aus ihren Leitfähigkeiten zu berechnen.

Maximale Löslichkeit des Gipses.

Da der Gips eine Spur Chlor zeigte, schien es ratsam, diese Verunreinigung möglichst zu entfernen, ehe man die Löslichkeit des fein gepulverten Materials bestimmte. Diese Reinigung wurde wie folgt vorgenommen. Der Gips wurde in einem grossen Achatmörser so fein wie möglich gerieben und dann mit ungefähr 25 ccm Wasser in eine Flasche gebracht und gut durchgeschüttelt. Als sich das Gröbste gesetzt hatte, wurde die milchige Flüssigkeit in eine andere Flasche dekantiert. Nachdem sich hier der feine Gips abgesetzt hatte, wurde die Flüssigkeit in die erste Flasche zurückdekantiert, um noch mehr feinen Gips aufzunehmen. Auf die Weise wurde nur das feinste in die zweite Flasche gebracht. Hätte man jedesmal frisches Wasser benutzt, so wäre das feinste gelöst worden und verloren gegangen; andererseits mussten die Verunreinigungen zum grössten Teil in den 250 ccm gelöst werden, besonders aus den feinsten Teichen mit ihrer grossen Oberfläche.

Diese Flüssigkeit, in der sich nun Chlor nachweisen liess, wurde schliesslich dekantiert; auf das feine Pulver wurden 200 ccm Leitfähigkeitswasser gebracht und 12 Stunden bei 35° umgerührt, um das Pulver grobkörnig werden zu lassen.

Das Pulver wurde mit einem kleinen Buchnerschen Trichter mit sehr wenig Wasser gewaschen und schliesslich in einer Platinschale getrocknet. Dies ist natürlich nicht eine absolute Methode, einen festen Stoff von einer löslichen Verunreinigung zu befreien, aber die wirksamste; besonders wenn die Substanz sehr fein gepulvert ist, und das feinste nachher gelöst und wieder niedergeschlagen wird. Allerdings kommt auch hier die Oberflächenabsorption ins Spiel[1]. Jedenfalls enthielt das so hergestellte Präparat des Gipses keine lösliche Verunreinigung, die irgendwie die folgenden Resultate beeinträchtigen konnte.

[1] Ostwald, Analyt. Chemie S. 19; Zawidzki, Diese Zeitschr. **35**, 77 (1900).

Ungefähr 200 mg dieses Pulvers wurden in einem reinen Achatmörser so fein als möglich zerrieben und ungefähr 10 ccm normal gesättigter Gipslösung im Leitfähigkeitsgefäss hinzugefügt und mit den Elektroden umgerührt.

In einer halben Minute war die Leitfähigkeit von 0·002206 auf 0·002570 gestiegen, aber nach einer weiteren halben Minute wieder auf 0·002530 zurückgegangen, und fuhr fort, sich immer langsamer zu vermindern. Dieses, eines der ersten Experimente mit feingepulvertem Gips, zeigte die grösste Leitfähigkeit, die je für eine Lösung bei 25° beobachtet wurde. Durch Rechnung wurde gefunden, dass sie 2·542 g $CaSO_4$ auf ein Liter oder 18·69 Millimol auf ein Liter enthielt.

Eine übersättigte Lösung von Calciumsulfat krystallisiert nur langsam, selbst wenn Gips gegenwärtig ist[1]). Eine solche Lösung wurde durch Schütteln von normal gesättigter Lösung mit überschüssigem, fein gepulvertem Gips hergestellt und schnell durch sehr fein verteilten Asbest gefiltert. Hierzu wurde ein Goochscher Tiegel verwendet; die erste Portion des Filtrats wurde verworfen. Bei 25° zeigte diese übersättigte Lösung eine Leitfähigkeit von 0·002410, also 13·2% mehr als die normal gesättigte Lösung. Diese Lösung blieb mehrere Tage unverändert.

Zu 20 ccm dieser übersättigten Lösung wurden ungefähr 400 mg äusserst fein gepulverten Gipses gefügt: die Leitfähigkeit stieg auf 0·002520 und nahm dann wieder ab.

Dann wurde wieder von der Lösung genommen und in das gereinigte Gefäss gethan und dazu Gips gefügt, der erst fein gepulvert und dann weiter mit Quarzpulver gerieben worden war, in der Hoffnung, dass man so ein noch feineres Pulver herstellen könnte. Aber auch hier war die maximale Leitfähigkeit 0·002520. Diese Lösung scheint also diejenige der maximalen Konzentration zu sein, die sich mit fein verteiltem Gips erreichen lässt, und lässt einen Fehler in der ersten Bestimmung vermuten.

Eine Lösung mit der Leitfähigkeit 0·002520 ergiebt eine Konzentration von 3·1315 g Gips = 2·476 g Calciumsulfat pro Liter (= 18·204 Millimol), das ist ein Zusatz von 19% gegenüber der normal gesättigten Lösung.

Die obigen Resultate könnten von der Wärmetönung der Auflösung des Gipses beeinflusst sein, weil die Leitfähigkeit einer Lösung sich ungefähr 2% pro Grad ändert. Beim ersten Versuch, der die grösste Leit-

[1]) Marignac, Ann. Chim. Phys. (5) **1**, 274.

fähigkeit zeigte, 0·002570, war auch die grösste Menge Gips aufgelöst worden, da wir in den anderen Fällen von einer um 13% konzentrierteren Lösung ausgingen. Um das zu prüfen, wurde ein empfindliches Thermometer mit 20 ccm Wasser in ein Probierröhrchen gebracht, und nachdem die Temperatur konstant geworden war (25°), wurde ein Überschuss groben Gipspulvers hineingethan unter beständigem Umrühren. Während der Auflösungszeit (2 Minuten) zeigte sich eine Temperaturerniedrigung um 0·2° (die Leitfähigkeit dieser Lösung war jetzt 0·002215).

Zu derselben Lösung wurde überschüssiges, sehr feines Gipspulver gethan: die Temperatur stieg nun auf 25·1°, doch genügt das nicht, die Leitfähigkeit wesentlich zu beeinflussen.

Es ist interessant, den Wechsel des Zeichens der Wärmetönung zu bemerken. Bis auf ungefähr 15·5 Millimol ist die Wärmetönung negativ, während sie über diese Konzentration hinaus positiv ist, was der Löslichkeitskurve parallel geht.

Eine andere Frage erhob sich: Wird ein System, gebildet aus feinstem Pulver, etwas gröberem und der Lösung im Gleichgewicht mit dem feinen, mit der Zeit sich von selbst in eine normal gesättigte Lösung umwandeln, die mit dem gröberen im Gleichgewicht ist?

250 ccm normal gesättigter Lösung wurden mit 3 g fein gepulvertem Gips in eine Flasche gefüllt und die milchige Flüssigkeit in Reagensgläser gefüllt, die zugeschmolzen und dann auf den Schüttelapparat im Thermostat gebracht und langsam rotiert (eine Drehung pro Minute) wurden. Von Zeit zu Zeit wurde ein Röhrchen herausgenommen und der Inhalt auf die Leitfähigkeit untersucht.

Zeit vom Anfang	Leitfähigkeit
1/2 Stunde	0·002360
3 Stunden	0·002360
6 „	0·002269
20 „	0·002260
30 „	0·002240
48 „	0·002233

Nach dieser Zeit blieb die Leitfähigkeit etwa konstant, der Motor wurde abgestellt und die Röhren im Bade gelassen, nur dann und wann umgekehrt.

Nach weiteren 168 Stunden war die Leitfähigkeit 0·002210, das ist nur 1/2 mm verschieden vom Anfangspunkt, was anzeigt, dass das Gleichgewicht praktisch wieder hergestellt war.

Der mechanische Effekt des Schüttelns hatte sich zweimal gezeigt; deshalb wurden 200 ccm normal gesättigter Lösung mit überschüssigen

nur groben Stücken Gips in eine Flasche gethan, der Hals zugeschmolzen und dann mit der Schüttelmaschine im Thermostat ziemlich rasch rotiert.

Nach 48 Stunden wurde der Inhalt auf die Leitfähigkeit geprüft und zeigte 0·002305 = 2·782 g Gips pro Liter = 16·210 Millimol, ein Steigen von $5^1/_2$ % gegenüber der normal gesättigten Lösung.

Die Flüssigkeit war inzwischen milchig geworden, und die Stücke waren abgerundet. Das ist bei der Weichheit des Gipses (1·5 der mineralogischen Skala) und bei dem Effekte, den feines Pulver auf die Löslichkeit hat, nicht überraschend.

Ein Röhrchen war noch übrig von den obigen 12, und in ihm mussten nun die Gipskörnchen eine solche Grösse erreicht haben, dass sie die Löslichkeit nicht mehr beeinflussen konnten. Es war nun interessant, die Grösse dieser Teilchen zu untersuchen. Sie wurden unter dem Mikroskop bei starker Vergrösserung mit einer Messskala untersucht[1]).

Von dem Pulver aus dem Röhrchen wurde ein Präparat gemacht, und während überall unregelmässige Stückchen Gips von verschiedener Grösse vorhanden waren, zeigte sich eine bemerkenswerte Gleichheit im Durchmesser der kleinsten Teilchen, die am zahlreichsten waren.

Sie zeigten einen Durchmesser von 1·9 μ, und sie schienen nicht mehr als 0·1 μ zu variieren (und das liegt innerhalb der Fehlergrenze).

Hiernach scheint es, dass beim Gips der Einfluss der Oberflächenenergie auf die Löslichkeit nicht messbar wird, bis man eine Feinheit von 2 μ erreicht (1 μ = 0·0001 cm). Das grösste beobachtete Teilchen war 5 μ im Durchmesser, einige waren 4 μ, viele 3 μ.

Dann wurde ein Präparat von dem aufs feinste pepulverten Gipse hergestellt. In diesem zeigten sich die Teilchen unregelmässiger und verschiedener an Grösse. Das grösste Stück war $8 \times 6\,\mu$, die anderen kleiner bis zu kleinen Pünktchen, doch erschien keines kleiner als 0·2 μ. Bei sehr vielen der kleinen Teilchen war der Durchmesser 0·2 bis 0·4 μ; 0·3 μ im Durchschnitt.

Wenn die Lösung der Maximallöslichkeit von 18·69 Millimol im Gleichgewicht mit diesen Teilchen vom Durchmesser 0·3 μ wäre, würde eine Abnahme des Durchmessers der Teilchen von 2·0 zu 0·3 μ eine Zunahme der Löslichkeit um 19 % verursachen.

---

[1]) An dieser Stelle möchte ich Herrn Dr. Huber im histologischen Laboratorium für seinen Rat und die Überlassung der Instrumente nochmals danken.

Die zahlreichen Bestimmungen der Löslichkeit des Gipses von Poggiale[1]), Marignac[2]), Church[3]), Corsa[4]), Droez[5]) zeigen keine Übereinstimmung, und das ist aus den obigen Resultaten leicht zu verstehen. Eine Neubestimmung der Konzentrationen der normal gesättigten Lösungen bei verschiedenen Temperaturen würde daher von Interesse sein.

Baryumsulfat.

Diese Verbindung ist wasserfrei und existiert nur in einer Modifikation, deshalb bietet sie besondere Vorteile für das Studium des Einflusses der Oberflächenenergie auf die Löslichkeit. Da sie sehr schwer löslich ist, und die Konzentrationen aus der Leitfähigkeit bestimmt werden müssen, war die Reinheit der Materialien von grösster Wichtigkeit.

Das Baryumsulfat wurde durch Mischung von $^1/_{20}$ Normallösungen von gereinigtem Baryumchlorid und Schwefelsäure bei 100° erhalten. Der Niederschlag wurde durch Dekantieren bei 100° mehrmals gewaschen, Wasser wurde darauf gegossen und unter gelegentlichem Umrühren digeriert. So wurden die feinsten Teilchen entfernt, und die zurückbleibenden Teilchen konnten so gross wie möglich werden. Endlich wurde das Präparat auf einem Buchnerschen Trichter mit ein wenig Leitfähigkeitswasser gewaschen und dann trocken gesogen. Schliesslich wurde es in einem Exsikkator ($CaCl_2$) getrocknet; das Platinschälchen war mit Filtrierpapier bedeckt, um Staub auszuschliessen.

Unter dem Mikroskop zeigte das Pulver eine grosse Gleichförmigkeit, die feinsten Teilchen erschienen kugelig und von gleicher Grösse, ihr Durchmesser war $1{\cdot}8\,\mu$. Viele lange, schmale Stückchen waren vorhanden ($2\,\mu \times 8\,\mu$), andere, etwas kürzere ($6\,\mu$) zeigten feine Grenzlinien, als ob drei kleinere zusammengewachsen seien. Andere wieder waren H-förmig, als ob zwei lange Stückchen durch ein kurzes verbunden wären. Wenn eine gesättigte Lösung mit diesem Pulver hergestellt worden wäre, würde sie wahrscheinlich im Gleichgewicht mit den kleinen Teilchen sein, denn diese waren in der Überzahl.

Die ersten Versuche hatten gezeigt, dass grosse Sorgfalt nötig war, um alle Verunreinigungen auszuschliessen, die die Leitfähigkeit beeinflussen könnten. Der grosse Thermostat wurde mit destilliertem Wasser gefüllt und mit einem Glasdeckel versehen, während auf dem Wasser Schalen mil Natronkalk schwammen, um alle Kohlensäure zu absorbieren. Unter diesen Vorsichtsmassregeln konnte Wasser ($1{\cdot}3 \times 10^{-6}$) in der Leit-

[1]) Ann. Chim. (3) **8**, 469. [2]) Ann. Chim. (5) **1**. [3]) T. B. 1867.
[4]) Gazz. chim. ital. 1873. [5]) Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 330.

fähigkeitszelle gelassen werden, unter gelegentlichem Umrühren, ohne dass sich seine Leitfähigkeit in 12 und mehr Stunden änderte. Bei dem hier vorhandenen grossen Widerstande gaben blank polierte Elektroden ein ebenso gutes Minimum als platinierte. Die Elektroden, die gebraucht wurden, waren $2^1/_2$ cm im Durchmesser gross und hatten $^1/_2$ cm Abstand.

Es ist ungemein schwierig, die letzten Spuren gepulverten Baryumsulfats von platinierten Elektroden zu entfernen, aber wenn man erst das Pulver mit Kamelhaarpinseln abbürstet und dann die Elektroden in konz. H_2SO_4 (in der $BaSO_4$ ziemlich gut löslich ist) eintaucht, dann sorgfältig mit Wasser abwäscht und schliesslich in Wasser bei 50° digeriert, während sie mit einem Ruhmkorffinduktor verbunden sind, kann man die Elektroden so reinigen, dass sie keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit des Wassers haben.

Zur Probe darauf, dass alles in Ordnung war, wurde das Gefäss teilweise mit Wasser gefüllt, im Thermostaten einige Stunden stehen gelassen (gelegentlich umgerührt), wobei sich die Leitfähigkeit nicht änderte. Nun wurde etwas von dem wie oben beschrieben hergestellten Pulver hineingethan, gelegentlich umgerührt und die Leitfähigkeit beobachtet. Es trat schnelles Steigen ein, dann ging es langsamer, und bei der angewandten Menge (ungefähr 100 mg $BaSO_4$ auf 20 ccm Wasser) wurde die Leitfähigkeit nach ungefähr 5 Minuten konstant. Besonders bemerkenswert war, dass, im Falle reines $BaSO_4$ angewandt wurde, in kurzer Zeit völlige Konstanz erreicht war.

Merkwürdig war, dass wenn weniger als 75 mg $BaSO_4$ angewandt worden war, z. B. 10 mg auf 20 ccm Wasser, eine grössere Leitfähigkeit sich zeigte (17 mm an der Brücke) als bei 75 oder mehr. Das legte den Gedanken nahe, dass die Teilchen dadurch, dass etwas von ihnen aufgelöst wird, kleiner und daher löslicher werden; aber bei mehr als 75 mg auf 20 ccm Wasser wurde immer dieselbe Ablesung erhalten.

Eine grosse Anzahl Bestimmungen wurden vorgenommen in zwei verschiedenen Gefässen und mit Wasser, das von $1{\cdot}2 \times 10^{-6}$ bis $1{\cdot}4 \times 10^{-6}$ variierte. Die Leitfähigkeit, die durch das gelöste Baryumsulfat verursacht wurde, betrug $2{\cdot}6 \times 10^{-6}$ im Minimum und $2{\cdot}9 \times 10^{-6}$ im Maximum; der Durchschnittswert war $2{\cdot}7 \times 10^{-6}$. Die beobachtete gesamte Leitfähigkeit war gewöhnlich 4×10^{-6}, wovon ungefähr $1{\cdot}3 \times 10^{-6}$ dem Wasser zukamen.

Sodann wurde überschüssiges Pulver in eine kleine Jenaer Flasche gebracht und nach einigen Waschungen durch Dekantieren wurden auf das Pulver 200 ccm Wasser geschüttet und das ganze im Thermostaten stehen gelassen und gelegentlich umgerührt. Nach 42 Stunden zeigte

die klare Flüssigkeit eine Leitfähigkeit von $4{\cdot}05 \times 10^{-6}$ und nach 66 Stunden $4{\cdot}07 \times 10^{-6}$, wovon $1{\cdot}3 \times 10^{-6}$ auf das Wasser kamen. Diese Resultate, die an der klaren Flüssigkeit erhalten wurden, sind praktisch dieselben wie die oben erhaltenen und zeigen, dass das Pulver, das zwischen den Elektroden suspendiert war, keinen messbaren Einfluss hat.

Eine Leitfähigkeit von $2{\cdot}7 \times 10^{-6}$ $BaSO_4$ bei 25° zeigt 2·29 mg $BaSO_4$ pro Liter an, unter Zugrundelegung der Ionenbeweglichkeiten für $Ba^{\cdot\cdot}$ und SO_4'', wie sie von Kohlrauch und Holborn[1]) gegeben werden, und des Temperaturkoëffizienten nach der Bestimmung von Kohlrausch und Rose[2]).

Da das Baryumsulfat, das hier zur Verwendung kam, so grobkörnig war, wie es praktisch nur zu erhalten ist (überdies waren die feinsten Partikelchen durch Dekantieren entfernt), muss dieser Wert als der der normal gesättigten Lösung von $BaSO_4$ bei 25° zukommende betrachtet werden. Die Konzentration ist etwas geringer, als sie Kohlrausch und Rose[3]) erhielten, weil ihr Resultat, berechnet wie oben auf 25°, etwa 2·6 mg pro Liter ergiebt. Es ist höchst wahrscheinlich, dass ihr $BaSO_4$ feiner verteilt war als meines.

Um den Einfluss der Verkleinerung der Teilchen auf die Löslichkeit zu prüfen, wurde etwas von dem $BaSO_4$ in einem neuen Achatmörser zerrieben und weggeworfen und dies Verfahren wiederholt. Die Reibschale wurde also mit dem Pulver selbst gereinigt. Ein Platinspatel diente zum Sammeln des feinen Pulvers.

Ungefähr 20 ccm normal gesättigter $BaSO_4$-Lösung wurde in das Gefäss gethan und überschüssiges (ungefähr 150 mg), aufs feinste zerriebenes $BaSO_4$ dazugebracht. Die Leitfähigkeit wuchs fast augenblicklich auf $6{\cdot}10 \times 10^{-6}$; dies war das Maximum, und dann sank sie sogleich wieder, zuerst schnell, dann langsamer.

Dabei wurden folgende Werte beobachtet:

Nach	5 Minuten	war die Konzentration	3·67 mg	im	Liter
„	40 „	„ „ „	3·15 „	„	„
„	24 Stunden	„ „ „	2·89 „	„	„

Nach dieser Zeit begann die Leitfähigkeit wieder zu steigen, unzweifelhaft infolge der Löslichkeit des Glases des Gefässes und der Kohlensäure.

Die Zahlen des Rückganges der Konzentration mit der Zeit können von der Geschwindigkeit, mit der der Gleichgewichtspunkt erreicht wird,

[1]) Leitvermögen S. 200, Tabelle 86. [2]) Diese Zeitschr. **12**, 242 (1893).
[3]) Loc. cit.

nur eine ungefähre Vorstellung geben, da der unkontrollierbare Einfluss veränderlicher Oberfläche, Umrühren u. s. w. hinzukommt.

Wenn daher das Pulver in einer Achatreibschale hergestellt wurde, war es möglich, die Leitfähigkeit zu steigern auf $6{\cdot}10 \times 10^{-6}$, d. h. $4{\cdot}8 \times 10^{-6}$ für $BaSO_4$ = 4·15 mg pro Liter; das bedeutet eine Zunahme von 80% gegenüber der normalgesättigten Lösung. Es wurde versucht, das $BaSO_4$ Pulver durch Zerreiben mit gereinigtem Quarzpulver (das mir freundlichst von Herrn A. H. White zur Verfügung gestellt wurde) noch feiner zu machen. Versuche mit dem Quarzpulver allein zeigten, dass es praktisch während 5 oder 10 Minuten keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit des Wassers hatte; danach trat ein sehr langsames, aber ständiges Steigen der Leitfähigkeit ein.

Die Mischung des feingepulverten $BaSO_4$ mit Quarzpulver zeigte einen grösseren Ausschlag als $BaSO_4$ allein. Die beobachtete Leitfähigkeit weist auf ungefähr 4·6 mg $BaSO_4$ pro Liter oder eine Steigerung von 100% der Löslichkeit.

Kohlrausch und Rose[1]) haben auch die Löslichkeit von natürlichem Baryumsulfat (Baryt) bestimmt und gefunden, dass es um 15% löslicher war als hergestelltes. Obwohl sie ihr Barytpulver sorgfältig wuschen, erwähnen sie, dass die Flüssigkeit milchig bleibt, und es ist möglich, dass die Feinheit des Pulvers hier ebenfalls eine Rolle gespielt hat.

Ein Stück ausnahmsweise klaren Baryts wurde grob gepulvert, und durch Waschen von den feinsten Teilchen befreit. Ein Überschuss des so erhaltenen groben Pulvers wurde in eine Platinflasche mit 50 ccm Wasser gebracht und gelegentlich geschüttelt. Nach 6½ Stunden betrug die Leitfähigkeit $2{\cdot}6 \times 10^{-6}$ für Baryt; nach 24 Stunden war sie konstant und zeigte $2{\cdot}8 \times 10^{-6}$. Das bedeutet 2·38 mg pro Liter, nur ein wenig mehr als für das künstlich hergestellte $BaSO_4$. Etwas von dem Baryt wurde nach der oben für Gips angegebenen Methode sorgfältig gereinigt und dann wieder fein gepulvert und zu normal gesättigter $BaSO_4$-Lösung gethan. Die Leitfähigkeit zeigte ein Maximum mit $8{\cdot}30 \times 10^{-6}$, wovon $7{\cdot}00 \times 10^{-6}$ auf das $BaSO_4$ kommen, das ist gleich 6·18 mg pro Liter oder ein Zuwachs um 160% in der Löslichkeit.

Dies deutet auf eine noch im Baryt vorhandene Verunreinigung; aber eine mikroskopische Untersuchung des Pulvers zeigte ausserordentlich feine Teilchen und ein ganz anderes Aussehen derselben; denn die Stückchen erschienen unregelmässiger als die des geriebenen Pulvers vom

[1]) Loc. cit.

gefällten $BaSO_4$. Die grössere Löslichkeit könnte daher auch diesem Umstande zugeschrieben werden.

Es wurde nicht versäumt, das $BaSO_4$ auch auf andere Weise zu reinigen. Heisse konzentrierte H_2SO_4 löst 10 bis 12 % $BaSO_4$[1]), und bei Verdünnung mit Wasser wird es wieder ausgefällt. Unser $BaSO_4$-Präparat wurde zweimal aus heisser konzentrierter H_2SO_4 ausgefällt, gewaschen und bei 100° wie oben digeriert. Dieses Präparat zeigte im Wasser des Leitfähigkeitsgefässes ein anderes Verhalten. Nachdem ein scheinbares Maximum erreicht war, zeigte sich noch ein langsamer, aber stetiger Zuwachs der Leitfähigkeit, was darauf hin wies, dass das Pulver noch schwefelsäurehaltig war.

$BaSO_4$ wurde ferner hergestellt aus $Ba(OH)_2 + H_2SO_4$ ($^1/_{20}$-norm. Lösungen der sorgfältig gereinigten Materialien). Etwas davon wurde gewaschen wie bei gewöhnlicher quantitativer Analyse und der Rest durch Digerieren und Dekantieren bei 100° wie oben.

Das letztere zeigte die besten Resultate von beiden, aber keine von beiden bessere als das Präparat aus $BaCl_2 + H_2SO_4$.

Etwas von unserem $BaSO_4$ wurde auf einem Platinblech in einer Verbrennungsröhre auf einem Verbrennungsofen vier Stunden lang erhitzt, während langsam staub- und kohlensäurefreie, trockne Luft durchgeleitet wurde. Etwas von diesem Pulver zeigte in dem Leitfähigkeitsgefässe einen beständigen, aber allmählich langsameren Zuwachs der Leitfähigkeit während 6 Stunden, was anzeigte, dass $BaSO_4$ zersetzt worden war, und BaO sich langsam löste. Etwas von diesem Pulver wurde durch Dekantieren wie oben gewaschen, aber verhielt sich immer noch, als ob eine lösliche Verunreinigung gegenwärtig wäre.

Aus allen diesen Versuchen konnte kein Beweis erhalten werden, dass das „Gefühl" richtig war, nach welchem die merkwürdigen Resultate, die beim Baryumsulfat erhalten wurden, einer Verunreinigung des Materials zuzuschreiben seien. Deshalb untersuchte ich noch einen anderen Körper. Ich wählte Quecksilberoxyd, da Ostwald[2]) durch eine andere Methode einen Maximaleffekt erhalten hatte.

Bestes rotes Quecksilberoxyd von Merck wurde genommen, digeriert, mit Wasser bei 100° geschüttelt und vom feinsten durch Dekantieren befreit, nachdem sich das gröbste gesetzt hatte. Es war sehr auffallend, dass der durch Dekantieren entfernte Teil entschieden gelb war, während das zurückgebliebene dunkler rot wurde. Unter dem Mikroskop erschien dieses rote Pulver sehr unregelmässig in Gestalt und

[1]) Schultz, Pogg. Ann. **133**, 146. [2]) Loc. cit.

Grösse der Teilchen (20—30 μ bis hinab zu Stückchen von nur 1 μ im Durchmesser). Das feinste Pulver war also noch nicht gänzlich entfernt. Deshalb wurde das Pulver mit 100 ccm Wasser in eine Flasche gebracht, geschüttelt und die Flüssigkeit schnell dekantiert. Dann wurde dasselbe Wasser, nachdem sich das feine Pulver gesetzt hatte, wieder über das gröbere gegossen und der Prozess wiederholt. Dasselbe Wasser wurde wieder gebraucht, um die Bildung feiner Teilchen durch Auflösung zu vermeiden. So wurde noch ein gelbes Pulver von dem roten getrennt. Die Schwierigkeit der Trennung der feinen Teilchen durch Dekantieren ist wahrscheinlich durch das grosse spezifische Gewicht der Verbindung verursacht (spez. Gew. = 11·1).

Etwas von dem roten Pulver wurde mit 20 ccm Wasser ($1{\cdot}3 \times 10^{-6}$) in die Leitfähigkeitszelle gebracht, und obwohl die Mischung beständig umgerührt wurde, wurde 10 Minuten lang keine Änderung der Leitfähigkeit beobachtet. Dann trat ein sehr schwaches Steigen ein, das leicht andere Ursachen haben konnte.

Einige Gramm rotes Pulver wurden in eine sorgfältig gereinigte Platinflasche gethan und ein paarmal durch Dekantieren gewaschen. Dann wurden 50 ccm Wasser ($1{\cdot}3 \times 10^{-6}$) aufgefüllt und gelegentlich geschüttelt. Dieses Wasser zeigte keine Änderung in der Leitfähigkeit, selbst nicht nach fünf Tagen. Täglich wurden 10 ccm davon genommen und auf die Leitfähigkeit geprüft. Dieses Resultat war sehr überraschend, da in der Litteratur angegeben ist, dass HgO sich in Wasser löst und alkalisch reagiert. Die Flüssigkeit wurde mit empfindlichen Indikatoren geprüft, aber, wie man schon aus der Leitfähigkeit schliessen konnte, zeigte sich keine Spur von OH-Ionen.

Doch zeigte die Lösung eine entschieden braune Färbung bei Prüfung mit H_2S, und das legte sofort eine Methode nahe, die Konzentration zu bestimmen. 40 mg HgO wurden in ein wenig HNO_3 aufgelöst und auf ein Liter aufgefüllt. Noch eine andere Lösung von 240 mg HgO auf ein Liter wurde hergestellt. Die Konzentration einer dieser Lösungen konnte leicht auf kalorimetrischem Wege aus der anderen bestimmt werden.

Eine gesättigte Lösung des zuerst hergestellten Quecksilberoxyds (ehe die feinen Teilchen gänzlich entfernt waren) wurde durch mehrtägiges Digerieren unter gelegentlichem Schütteln bei 25° erhalten. Diese Lösung zeigte gegenüber der ersten Vergleichslösung (40 mg pro Liter) 56 mg HgO in einem Liter und gegenüber der zweiten Vergleichslösung 60 mg pro Liter.

Nachdem das rote Pulver gründlicher von dem feinsten befreit und eine Woche lang mit Leitfähigkeitswasser in der Platinflasche digeriert

war, wurde die Lösung mit einer Lösung von bekannter Stärke sorgfältig verglichen und zeigte 50 mg pro Liter. Eine Anzahl Proben zeigten, dass der Beobachtungsfehler etwa 2 mg auf 50 mg betrug.

Wenn das rote Pulver in der Reibschale so fein wie möglich zerrieben wird, verliert es seine rote Farbe und wird gelb mit einem braunen Anflug.

Nach den Versuchen mit $BaSO_4$ und Gips musste man erwarten, dass dieses feine Pulver etwa in einer Minute eine gesättigte Lösung bilden würde. Deshalb musste vor Ablauf einer Minute der Schwefelwasserstoff eingeleitet werden.

Wenn man H_2S einleitete, bedeckten sich die suspendierten HgO-Teilchen mit einer schwarzen Rinde und fielen bald zu Boden; und wenn man das Wasser erst mit H_2S sättigte und dann das Pulver hinzufügte, wurde es schwarz, setzte sich ab und liess die Flüssigkeit ungefärbt. Bei Anwendung eines feinen Pulvers war jedoch die Zeit des Absetzens so lang, dass man filtrieren musste. Selbst das feinst verteilte HgO konnte leicht und schnell aus der Flüssigkeit entfernt werden durch sehr fein verteilten Asbest und einen Goochschen Tiegel, der so eingerichtet war, dass nur die letzte Menge gesammelt wurde. Die 20 ccm, die jedesmal verwendet wurden, konnten innerhalb 10 Sekunden filtriert werden, und nach dem Filtrieren zeigte selbst die konzentrierteste Lösung keinen Absatz von HgO. 10 ccm des Filtrates wurden entnommen, auf ein bequemes Volum verdünnt und kalorimetrisch mit einer Lösung von bekannter Stärke verglichen. Eine Lösung gesättigt mit dem am feinsten gepulverten Oxyd zeigte 150 mg pro Liter, das ist dreimal soviel als die normal gesättigte Lösung.

Danach wurden drei Lösungen hergestellt, je 20 ccm normal gesättigter Lösung und 200 mg feinstes HgO. Alle Operationen waren soviel wie möglich gleich, nur die Zeit vom Einschütten des Pulvers bis zum Ende des Filtrierens betrug 35 Sekunden bei der ersten, 70 bei der zweiten und 300 bei der dritten.

10 ccm von jedem dieser Filtrate waren fast gleich, nur die zweite Portion war vielleicht ein wenig dunkler in der Farbe. Das bewies, dass die Lösung unzweifelhaft in einer Minute in Bezug auf die feinsten Teilchen gesättigt war, und ebenso, dass der Rückgang der Löslichkeit ganz verschieden ist von dem bei Gips und $BaSO_4$; nach nicht ganz fünf Minuten kann er wahrgenommen werden.

Der Einfluss des Lichtes wurde bei diesen Versuchen nicht berücksichtigt. Licht ändert das Aussehen des roten HgO mit der Zeit, aber das konnte hier kaum einen Einfluss haben.

Unter dem Mikroskop erschien das zerriebene Pulver ungemein fein und sehr unregelmässig; meist 0·1 μ und weniger im Durchmesser. Es war das feinste aller beobachteten Pulver.

Diese Resultate mit *HgO*, die auf einem ganz unabhängigen und direkten Wege erhalten waren, bestätigen völlig die früher von Ostwald erhaltenen. Dieser Stoff verdient ein eingehenderes Studium.

Wenn ein feines Pulver in eine normal gesättigte Lösung gebracht wird, können die grössten Teilchen im Gleichgewicht mit der Lösung sein, aber nicht die kleinsten, und diese fangen sofort an, sich aufzulösen. Dann wird die Lösung übersättigt in Bezug auf die gröberen, und Ausscheidung tritt ein. Die Geschwindigkeit, mit der das System sein schliessliches Gleichgewicht erreicht, hängt von der Geschwindigkeit dieser beiden Umwandlungen ab.

Bruner und St. Tolloczko[1]) haben die Ansicht vertreten, dass die Schnelligkeit der Auflösung eines festen Körpers hauptsächlich von der Schnelligkeit seiner Diffusion abhängt. Sie glauben, dass eine gesättigte Lösung sich beständig an der Oberfläche des festen Körpers erhält, und dann ist es nur eine Frage des Ausgleichs unter dem Einflusse des osmotischen Druckes, bis die ganze Lösung gesättigt ist. Die wirkliche Zeit in irgend einem Falle würde abhängen von der Konzentration der gesättigten Lösung, von der Oberfläche und von Konvektionsströmungen, die durch Umrühren oder dergl. hervorgerufen werden. Dies ist offenbar richtig bei einer ebenen Oberfläche. Aber einer der Faktoren, der die Auflösungsgeschwindigkeit beeinflusst, die Konzentration, ist weiter eine Funktion der Oberflächenspannung. Deshalb muss die Auflösungsgeschwindigkeit auch eine Funktion des Grades der Zerteilung des festen Körpers sein. Hierbei ist die Oberfläche von der grössten Bedeutung, da die Geschwindigkeit, ceteris paribus, proportional zur Ausdehnung der Oberfläche ist.

In unseren Experimenten wurde die Maximalkonzentration innerhalb 30 Sekunden nach Zugabe des überschüssigen feinsten Pulvers erreicht. Die Geschwindigkeit, mit der die Konzentration wieder abnahm infolge der Ausscheidung auf die grossen Krystalle, war zuerst grösser und nahm dann langsam ab. Doch war diese Geschwindigkeit bei weitem nicht so gross als die der Auflösung. Daher muss die oben beobachtete Maximalkonzentration dem wirklichen Gleichgewicht mit den feinsten Teilchen sehr nahe gekommen sein.

[1]) Diese Zeitschr. **35**, 290 (1900).

Sorgfältig wurde darauf geachtet, einen Überschuss an Pulver zu haben, damit die Teilchen sich nicht merklich durch die Auflösung an Grösse verminderten.

Ostwald[1]) hat die folgende Beziehung entwickelt. Angenommen das Pulver bestehe wirklich aus Kügelchen, deren Radius r sei, und φ sei das Molekularvolum des betreffenden festen Körpers, dann würde $^4/_3\pi r^3$ das Volum eines der kleinen Kügelchen sein, und die Zahl dieser Kugeln pro Mole würde $\frac{3\varphi}{4\pi r^3}$ sein.

Die Oberfläche jedes Kügelchens wäre $4\pi r^2$, und die Gesamtoberfläche würde pro Mol sein $\frac{3\varphi}{r}$. Wenn wir nun die Konzentration c_1 der Lösung im Gleichgewicht mit kleinen Kügelchen vom Radius r_1 kennen und ebenso die Werte für c_2 und r_2, dann ergiebt der zweite Hauptsatz der Thermodynamik, dass die isothermische osmotische Arbeit $RT\ln\frac{c_2}{c_1}$ gleich der Änderung der Oberflächenenergie sein muss. Diese Änderung der Oberfläche ist $3\varphi\left(\frac{1}{r_1}-\frac{1}{r_2}\right)$ und die Änderung der Oberflächenenergie $3\varphi\gamma\left(\frac{1}{r_1}-\frac{1}{r_2}\right)$:

$$3\varphi\gamma\left(\frac{1}{r_1}-\frac{1}{r_2}\right) = RT\ln\frac{c_2}{c_1}.$$

Im Falle eines wirklichen Pulvers, das aus regelmässigen Teilen besteht, wird die Gesamtoberfläche grösser sein als bei der obigen Annahme gefunden wurde, und das würde einen zu grossen Wert für γ geben, vorausgesetzt, dass die Konzentration die gleiche ist wie im Falle wirklicher Kügelchen vom beobachteten Durchmesser.

Grosse Genauigkeit kann für die so berechneten Werte für γ nicht behauptet werden, aber sie drücken wenigstens die Grössenordnung aus.

Für Gips fanden wir für die Grösse der Teilchen, die im Gleichgewicht mit der normal gesättigten Lösung waren: $2\mu = 0{\cdot}0002$ cm $\frac{1}{r_2} = 5000$, die entsprechende Konzentration war 15·33 Millimol = 1 Mol auf 65500 ccm.

Die Maximalkonzentration war 18·2 Millimol = 1 Mol auf 54940 ccm, und die entsprechende Grösse der Teilchen $0{\cdot}3\mu$, ist $\frac{1}{r_1} = 33000$.

Das Molekularvolum des Gipses ist 74·1. $R = 8{\cdot}31 \times 10^7$ Ergs. $T = 273 + 25$.

[1]) Diese Zeitschr. **34**, 503 (1900).

Die Berechnung ergiebt für die Oberflächenenergie für 1 qcm der gemeinsamen Oberfläche 136 ergs.

Beim Gips könnte nun die beobachtete Maximalkonzentration nicht die Konzentration gewesen sein, die dem Gleichgewicht mit Teilchen von 0·3 μ entspräche, weil es möglich ist, dass die metastabile Grenze[1]) erreicht worden ist und nicht überschritten werden kann. Dann würde die beobachtete Konzentration kleiner sein als der Grösse 0·3 μ entsprechen würde. In diesem Falle würde der oben berechnete Wert zu klein sein.

Die Thatsache, dass der mit Quarz noch feiner zerriebene Gips dieselbe Konzentration ergab wie der im Achatmörser zerriebene, spricht für diese Annahme.

Aber bei $BaSO_4$ war es möglich, über die Konzentration hinauszugehen, die erreicht wurde, wenn das Pulver einfach im Mörser zerrieben wurde, dadurch, dass man das Pulver mit Quarz zusammenrieb. In diesem Falle muss diejenige Konzentration die richtige gewesen sein, die beim Gebrauch des Pulvers, das in der Achatreibschale hergestellt wurde, beobachtet worden war. Die Grösse dieser Teilchen war ungefähr $^1/_{10}\,\mu$ und die entsprechende Konzentration 4·15 mg pro Liter. Die normal gesättigte Lösung hatte eine Konzentration von 2·29 mg pro Liter, und die entsprechende Grösse der Teilchen war 1·8 μ.

Die obige Berechnung, mit diesen Zahlen ausgeführt, ergiebt für 1 qcm der gemeinsamen Oberfläche 520 Ergs Oberflächenspannung.

Beim Quecksilberoxyd waren die Teilchen so unregelmässig in Grösse und Gestalt, dass die Berechnung zu willkürlich sein würde; aber einige vorläufige Experimente weisen darauf hin, dass es vielleicht möglich sein würde, ihre Grösse aus der Geschwindigkeit zu bestimmen, mit der sie durch eine Flüssigkeit fallen. Dies würde die Grösse der kleinsten Teilchen geben, und gerade die sind massgebend.

Zusammenstellung.

1. Die Konzentration einer Lösung variiert mit der Grösse des festen Körpers, und diese Unterschiede sind messbar durch die Leitfähigkeit.

2. Eine normal gesättigte Lösung von Gips hat bei 25° die Konzentration 15·33 Millimol; die Grösse der Teilchen, die mit dieser Lösung im Gleichgewicht sind, ist 2 μ. Die Maximalkonzentration ist 18·2 Millimol, die Grösse der hierfür in Frage kommenden Teilchen ist nur 0·3 μ.

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2², 347.

Diese letztere Lösung kehrt zur Konzentration der normal gesättigten Lösung zurück, und ihre Teilchen wachsen zur Grösse von 2 μ. Beim Schütteln einer normal gesättigten Lösung mit groben Teilchen Gips kann die Konzentration durch mechanische Zerkleinerung der Gipsteilchen um einige Prozent erhöht werden ($5^1/_2$ %, beobachtet).

3. Eine normal gesättigte Lösung aus künstlich hergestelltem $BaSO_4$ zeigte die Konzentration 2·29 Millimol; die Grösse der Teilchen betrug 1·8 μ.

Bei sehr fein zerriebenem Pulver, dessen Teilchengrösse 0·1 μ ist, ist die entsprechende Konzentration 4·15 mg pro Liter. Durch Zusammenreiben mit Quarz hergestelltes, noch feineres Pulver erlaubte eine noch um 20% stärkere Konzentration.

Resultate mit natürlichem $BaSO_4$ (Baryt) und Versuche, festes $BaSO_4$ rein herzustellen.

4. Eine Lösung von HgO hat keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit. Die Konzentration wurde kolorimetrisch bestimmt.

Die normal gesättigte Lösung des grobkörnigen roten Oxyds enthielt 50 mg pro Liter = 0·231 Millimol.

Sehr fein zerriebenes Pulver ergiebt eine Konzentration von 150 mg pro Liter = 0·694 Millimol.

5. Die Berechnung der gemeinsamen Oberflächenenergie zwischen Lösung und festem Körper ergab Werte von der Grössenordnung 100 bis 150 abs. Einheiten.

University of Michigan, Dept. of General Chemistry.
April 1901.

Über den Gefrierpunkt wässeriger Lösungen von Nichtelektrolyten. II.

Von

E. H. Loomis.

(Mit 7 Figuren im Text.)

In einer früheren Arbeit über denselben Gegenstand[1]) wurde nachgewiesen, dass die Gefrierpunkte von äquimolekularen Lösungen einer grossen Zahl von Nichtelektrolyten in äusserster Verdünnung die gleichen sind: es stellte sich z. B. heraus, dass alle Lösungen, deren Stärke 1/100 g-Molekül pro Liter der Lösung betrug, bei — 0·0186° gefrieren. Dies bedeutet, dass für alle derartigen Lösungen die van't Hoffsche Konstante gültig ist, und dass ihr Wert 1·86 ist. Es fanden sich indessen drei bemerkenswerte Ausnahmen, Methylalkohol, Äthylalkohol und Äther, die beziehungsweise die Werte 1·82, 1·84 und 1·50 ergaben. In der Absicht, die Untersuchung dieser Frage so vollständig wie möglich durchzuführen, und in der Hoffnung, dass weitere experimentelle Thatsachen vielleicht uns in den Stand setzen möchten, diese ausserordentlich wichtigen Ausnahmen, die sich bei diesen Substanzen finden, zu erklären, wurde die Arbeit weitergeführt. Die Resultate sind in der vorliegenden Abhandlung niedergelegt.

Von Anfang an ist es geraten, eingehender das Verhalten des Thermometers zu studieren. Das benutzte Thermometer ist nunmehr sieben Jahre im Gebrauch, und sein Nullpunkt fährt fort, zu steigen. Als es die Reichsanstalt verliess, wo es korrigiert wurde, befand sich sein Nullpunkt bei + 0·015; jetzt steht er bei + 0·057. Während der letzten Beobachtungsperiode (Januar bis März 1900) ist er um 0·0018° gestiegen, wie sich aus der Beobachtung der Reihe von Nullpunkten in dieser Periode ergiebt, die in der folgenden Tabelle gegeben sind.

Diese Nullpunkte sind jedesmal das Mittel aus drei oder vier getrennten Bestimmungen, die unmittelbar aufeinander im Beginn des Tages, an dem die Gefrierpunkte der Lösungen beobachtet wurden, gemacht wurden.

[1]) Diese Zeitschr. **32**, 3 (1900).

Tabelle 1.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Datum 1900	Beobachtete Nullpunkte	Barometer in mm	Zimmer-temperatur	Nullpunkte korrigiert auf 760 mm und 0°	Maximum-variation	Lösungen, für welche der gegebene Nullpunkt benutzt wurde
27. Januar	0·0555	763·3	+ 2°	0·0542	4 in 4	Salicin
29. „	0·0545	750·6	2	0·0553	1 in 3	Harnstoff
30. „	0·0556	755·9	2	0·0537	2 in 3	Milchzucker
31. „	0·0552	748·3	3	0·0570	4 in 3	Phenol
1. Februar	0·0558	754·4	2	0·0559	4 in 3	Lävulose, Dulcit
2. „	0·0562	759·7	2	0·0555	2 in 3	Acetamid, Resorcin
6. „	0·0593	773·7	2	0·0562	1 in 3	Maltose
19. „	0·0562	755·9	2	0·0555	5 in 3	Hydrochinon
20. „	0·0578	766·1	2	0·0560	3 in 3	Pyrokatechin
26. „	0·0566	756·7	2	0·0564	7 in 3	Pyrogallol
12. März	0·0573	760·5	2	0·0564	5 in 3	Benzamid
16. „	0·0556	744·7	2	0·0573	3 in 3	„Kontrolle“

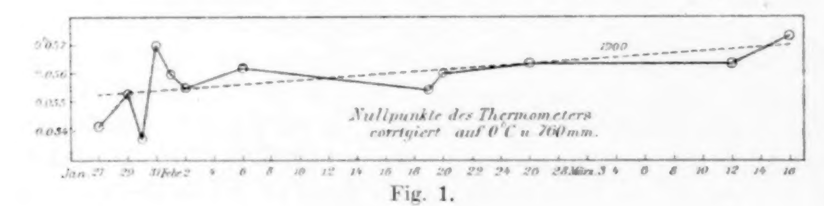


Fig. 1.

Die alten Fragen treten uns wieder entgegen:

1. Wie weit stimmen diese getrennten Bestimmungen miteinander überein?

2. Wie weit bleibt der Nullpunkt eines Thermometers während einer längeren Gebrauchsperiode konstant?

Die erste Frage können wir mit Benutzung der in Spalte 6 der Tabelle gegebenen Thatsachen beantworten, wo die Differenz zwischen dem höchsten und niedrigsten Wert der beobachteten Nullpunkte für jeden Beobachtungstag gegeben ist. So war am 27. Januar der beobachtete Nullpunkt + 0·0555, und in Spalte 6 ist angegeben, dass dies der Mittelwert von vier getrennten Bestimmungen ist, die untereinander um 0·0004° differieren. Die grösste Variation stellte sich bei dem am 26. Februar beobachteten Nullpunkt heraus, wo sie bei drei Bestimmungen den Betrag von 0·0007° erreichte; die geringste Variation trat bei dem Nullpunkt vom 29. Januar und 6. Februar auf, wo sie nur 0·0001 in drei Bestimmungen betrug. Dieselbe genügende Übereinstimmung zwischen den einzelnen Beobachtungen, die eine Reihe bilden, deren Durchschnittswert als der gesuchte Gefrierpunkt angenommen

wird, tritt uns auch entgegen, wenn wir die Beobachtungen über die Gefrierpunkte der verschiedenen Lösungen betrachten. Ohne zu weit auf die Einzelheiten einzugehen, können wir den folgenden allgemeinen Satz aufstellen:

Für alle Lösungen von der Stärke 1/100 g-Molekül pro Liter beträgt der Mittelwert der Variation bei drei Beobachtungen 0·0002°. In einem Falle stieg er auf 0·0006° (Maltose, 27. Februar), während andererseits in drei Reihen überhaupt keine Variation auftrat, nämlich bei Milchzucker, Lävulose und Acetamid.

Von den konzentrierteren Lösungen wollen wir die von der Stärke 1/10 g-Molekül auswählen. Bei der Beobachtung dieser Gefrierpunkte war die Durchschnittsvariation 0·0003°, und zwar zeigte die am wenigsten konstante Serie (Hydrochinon, 19. Februar) eine Variation von 0·0010° bei zwei Beobachtungen, während andererseits wieder drei ganze Reihen überhaupt keine Variation aufwiesen.

Die zweite Frage, wie konstant der Nullpunkt des Thermometers während einer längeren Gebrauchsperiode bleibt, können wir unter Bezugnahme auf Spalte 5 beantworten oder auch durch Betrachtung des auf der Tafel folgenden Diagramms. Die zwölf dort registrierten Nullpunkte zeigen eine scheinbare Variation von 0·0036°, wovon der grösste Teil in den drei ersten Beobachtungen der Reihe auftritt. Hier, wie in der früheren Serie, zeigt sich unverkennbar ein S t e i g e n des Nullpunktes. Bei der Annahme, dass das wirkliche Verhältnis des Steigens durch die ganze Zeit hindurch ein gleichmässiges war, finden wir, dass die Gesamterhöhung 0·0018° war. Die punktierte Linie im Diagramm stellt dies gleichmässige Steigen des Nullpunktes dar. Es ist zu bemerken, dass die vorliegende Reihe von Nullpunkten nicht so befriedigend ist, wie die der vorhergehenden Jahre. Während die Gesamtvariation, die die Serie aufweist, durchaus nicht gross ist, so ist doch die Thatsache, dass sie sich nicht über die ganze Reihe verteilt, sondern auf die drei ersten Beobachtungen zusammendrängt, schwer zu erklären. Es dürfte z. B. für uns kaum durch die einfache Annahme von ungewöhnlichen Beobachtungsfehlern erklärbar sein, wie der plötzliche Wechsel in den beobachteten Nullpunkten zustandekam, der sich zwischen dem 30. und 31. Januar zeigte. Eine solche Annahme von ungewöhnlichen Beobachtungsfehlern würde uns glauben machen, dass der am 30. Januar beobachtete Nullpunkt 0·0015° zu niedrig, und der am folgenden Tage beobachtete zu hoch war. Wenn dem so wäre, würde daraus fast mit Sicherheit folgen, dass die an diesen Tagen auf ihre Depressionen beobachteten Lösungen abnorme Resultate zeigen sollten:

es müssten dann z. B. die Depressionen für Milchzucker, gemessen am 30. Januar, abnorm klein sein, während die von Phenol, gemessen am folgenden Tage, abnorm gross sein müssten. Eine Betrachtung der Resultate für diese beiden Substanzen liefert uns indessen durchaus kein Anzeichen dafür, dass dies wirklich der Fall ist.

Sollte nun das Thermometer wirklich plötzlich seinen Nullpunkt ändern können? Es scheint, als ob es keinen Ausweg gäbe, diese unbequeme Schlussfolgerung zu vermeiden. Indessen, solche plötzliche Änderungen sind schlimmsten Falles ausserordentlich selten und besitzen wenig Bedeutung für den allgemeinen Charakter der Resultate. Nur bei einer einzigen Gelegenheit habe ich eine solche plötzliche Änderung durch direkte Beobachtung entdecken können. Am 26. Februar 1898 wurde eine am Morgen begonnene Beobachtungsreihe des Nullpunktes des Thermometers unterbrochen und am Nachmittag zu Ende geführt. Die drei Beobachtungen des Vormittags stimmten innerhalb 0·0005° überein und ergaben als Mittelwert für den Nullpunkt + 0·0538°. Die erste Beobachtung am Nachmittag ergab + 0·0521°. Ich war erstaunt über dies Resultat, so dass ich sofort annahm, dass das Wasser irgendwie verunreinigt sei, vielleicht durch ein hineingefallenes Stückchen Salz, und ersetzte deshalb das Wasser durch frisches, bevor ich fortfuhr, zu arbeiten. Bei den beiden folgenden Beobachtungen indessen erhielt ich + 0·0520 und + 0·0519, was mit der vorhergehenden übereinstimmte. War es denkbar, dass der Nullpunkt um 0·0020° gefallen sei? Ich suchte diesen Schluss zu vermeiden, indem ich glaubte, dass die Skala des Thermometers sich durch Erschütterung verschoben habe (das Thermometer ist von der eingeschlossenen Sorte, mit der Gradeinteilung auf dem Milchglas). Ich fand aber, dass kein Erschüttern eine messbare Verschiebung der Skala zur Folge hatte.

Wie die Sache augenblicklich liegt, erscheint es notwendig, zuzugeben, dass der Nullpunkt des Thermometers sich plötzlich ändern kann. Bevor wir jedoch diese unangenehme Thatsache endgültig annehmen, will ich diese Frage in einer Reihe eigens zu diesem Zweck ausgeführter Experimente prüfen. Es mag gestattet sein, hier es auszusprechen, dass ein volles Würdigen aller Thatsachen, die sich während der langen Zeit, in der der Verfasser sich mit der vorliegenden Methode beschäftigte, ergeben haben, und die er sich mit so wenig Vorurteil wie möglich zu publizieren bestrebte, ihn stets davor warnte, irgend welche besondere Ansprüche auf Genauigkeit seiner Methode zu machen, oder gar einen zahlenmässigen Wert für den wahrscheinlichen experimentellen Fehler festzusetzen. Ich kann wohl sagen, dass dieser Fehler sicher

nicht so klein ist, wie gewisse Autoren für ihre Methoden angegeben haben; in einigen Fällen ist derselbe als nur 0·0001° angenommen worden. Es mag genügen, darauf hinzuweisen, dass, wenn diese geringe Fehlergrenze wirklich erreicht sein wird, wir alle Ursache haben, experimentelle Anworten auf eine Anzahl wichtiger Fragen zu erwarten, die bisher noch gänzlich ausserhalb dieses Bereiches lagen.

Die verschiedenen Beobachtungsreihen umfassen die in der folgenden Tabelle gegebenen Verbindungen:

Tabelle 2.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
Verbindung	Formel	g per Liter der Lösung	g-Mol per Liter (*m*)	Spez. Gewicht der Lösung (4)	Bezugsquelle des Materials
Milchzucker	$C_{12}H_{22}O_{11}$	68·44	0·20	1·0256	*Merck & Co.*
Maltose	$C_{12}H_{22}O_{11}$	68·44	0·20	1·0250	*Kahlbaum*
Lävulose	$C_6H_{12}O_6$	36·02	0·20	1·0127	*Kahlbaum*
Dulcit	$C_6H_8(OH)_6$	18·21	0·10	1·0047	*Kahlbaum*
Acetamid	$C_2H_3ONH_2$	11·82	0·20	0·9995	*Kahlbaum*
Salicin	$C_{13}H_{18}O_7$	22·89	0·08	1·0054	*Merck & Co.*

Nebst anderen der gewöhnlich gemachten Angaben enthält diese Tabelle noch das spezifische Gewicht $\left(\frac{18^0}{4^0}\right)$ der betreffenden Lösungen, deren Stärke 0·10, resp. 0·20 g-Moleküle pro Liter ist. Die spezifischen Gewichte wurden mit einer Mohr-Wage festgestellt und sind nur innerhalb $\pm$ 0·0002 genau.

Wir wollen jetzt zu den einzelnen Beobachtungen der Gefrierpunkte der verschiedenen Lösungen übergehen.

Milchzucker. 30. Januar 1900.

Das Originalprodukt stammte von Merck & Co. Nach zweimaliger Umkrystallisierung wurde es gepulvert und eine Anzahl von Tagen $CaCl_2$ bei Zimmertemperatur ausgesetzt. Nach dieser Behandlung ist die Zusammensetzung: $C_{12}H_{22}O_{11}.H_2O$. Die Lösung m = 0·20 wurde durch direktes Abwägen bereitet. In der Tabelle der Resultate bezeichnet *m* die Anzahl der Grammmoleküle pro Liter der Lösung und Δ die Depression des Gefrierpunktes. $\frac{\Delta}{m}$ ist demnach die Molekulardepression des Gefrierpunktes. ***P*** bezeichnet die Anzahl von Grammen der Substanz, die eine gegebene Lösung auf 1000 g Wasser enthält, die sich leicht berechnen lässt, wenn das spezifische Gewicht der gegebenen Lösung bekannt ist. Dieses ist genau genug bekannt für eine beliebig verdünnte Lösung, wenn wir das spezifische Gewicht der am stärksten

konzentrierten Lösung kennen und annehmen, dass für die verdünnteren Lösungen das spezifische Gewicht linear mit der Abnahme der Konzentration abnimmt. Indem wir P durch das Molekulargewicht der Verbindung teilen, erhalten wir den Wert von m', der die Zahl von Grammmolekülen der Substanz für 1000 g Wasser angiebt. Die Formel $\frac{\Delta}{m'}$, will ich deshalb den korrigierten Wert der Molekulardepression nennen.

Milchzucker.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$	P	m'	$\frac{\Delta}{m'}$
0·01	0·0186°	1·86	3·432	0·01	1·86
0·02	0·0372	1·86	6·878	0·0201	1·85
0·05	0·0945	1·89	17·313	0·0506	1·87
0·10	0·1907	1·907	34·994	0·1023	1·864
0·20	0·3919	1·959	71·503	0·2089	1·876

Es ergiebt sich, dass die Molekulardepression $\frac{\Delta}{m}$ mit der Zunahme der Stärke der Lösung steigt, und bei der Annahme eines experimentellen Fehlers von $-0·0002°$ für die beobachteten Depressionen bei $m = 0·02$ und $m = 0·10$, und eines Fehlers von $+ 0·0003$ für die Lösung $m = 0·05$, können wir das Steigen des Wertes der Molekulardepression ein gleichmässiges nennen, wie es durch die voll ausgezogene gerade Linie in dem Diagramm angedeutet ist.

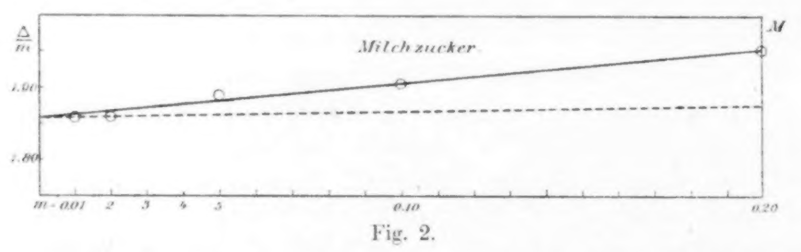


Fig. 2.

Durch Extrapolation über $m = 0·01$ hinaus wird als Wert für die Molekulardepression in äusserster Verdünnung 1·86 gefunden. Er erhebt sich zu 1·96 bei $m = 0·20$. Es ist zu bemerken, dass die Werte der Molekulardepression, wie sie durch $\frac{\Delta}{m'}$, gegeben werden, die sehr geringe, gleichmässige Zunahme von 1·86 bis 1·88 zeigen. Diese Werte sind durch die punktierte Linie dargestellt.

Das Originalprodukt von Kahlbaum wurde zweimal aus 80 % Äthylalkohol, nach der Methode von Soxhlet[1]), umkrystallysiert. Der erhaltene Körper war vollkommen weiss und lieferte eine farblose Lösung in Wasser. Nach Soxhlet sollte die so präparierte Maltose aus grossen, wohlgebildeten Krystallen bestehen: aber über ein Dutzend Versuche, solche Krystalle zu erhalten, waren vergeblich. In jedem Falle waren die erhaltenen Krystalle zu klein, um mit unbewaffnetem Auge erkannt zu werden: das Produkt glich Stücken gewöhnlicher im Haushalt gebrauchter Stärke. Unter dem Mikroskop konnte jedoch der wundervolle krystalline Charakter der Maltose erkannt werden. Diese Maltose wurde bei Zimmertemperatur über H_2SO_4 bis zu konstantem Gewicht getrocknet. Nach dieser Behandlung ist die Formel für Maltose: $C_{12}H_{22}O_{11}.H_2O$. Die Lösung $m = 0.20$ wurde durch direktes Wägen hergestellt.

Maltose.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$	P	m'	$\frac{\Delta}{m'}$
0·01	0·0193	1·93	3·431	0·01	1·93
0·02	0·0378	1·89	6·879	0·0201	1·88
0·03	0·0560	1·87	10·350	0·0302	1·85
0·05	0·0946	1·89	17·316	0·0506	1·87
0·10	0·1919	1·919	35·004	0·1023	1·876
0·20	0·3946	1·973	71·548	0·2091	1·887

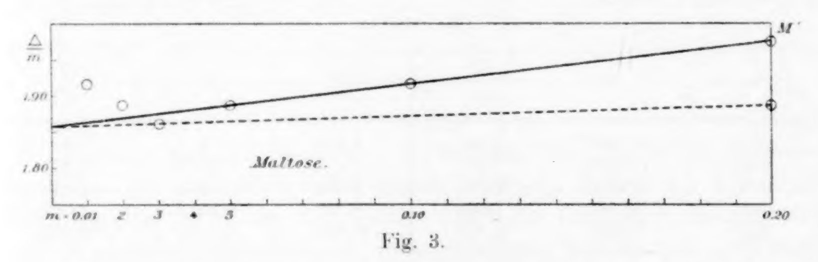


Fig. 3.

Wieder zeigt sich, dass die Molekulardepression gleichmässig mit der Zunahme der Stärke der Lösung zunimmt. Dieses erfordert indessen die Annahme von erheblichen Beobachtungsfehlern: $+ 0.0006^\circ$ bei $m = 0.01$, $+ 0.0003^\circ$ bei $m = 0.02$, und $- 0.0005^\circ$ bei $m = 0.05$. Die gerade Linie im Diagramm stellt dies gleichmässige Steigen der Werte der Molekulardepression dar. Es muss bemerkt werden, dass in diesem Falle eine gekrümmte Linie mit einem ziemlich abrupten Minimum bei $m = 0.03$ die Resultate besser ausdrücken würde. Dieser Punkt

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **11**, 274 (1880).

wird in der allgemeinen Besprechung der Resultate wieder berührt werden.

Hier, wie beim Milchzucker, ist der Wert der Molekulardepression in äusserster Verdünnung 1·86 und steigt auf 1·97 bei $m = 0·20$. Die durch die Formel $\frac{\Delta}{m'}$ erhaltenen Werte der Molekulardepression zeigen eine geringe und gleichmässige Zunahme von 1·86 bis 1·89, wie die punktierte Linie im Diagramm zeigt.

Levulose. 1. Februar 1900.

Die Levulose kam von Kahlbaum und trug dessen Etikette: „Levulose aus Inulin". Sie bestand aus einer Masse von grossen und wohlgebildeten Krystallen, die transparent waren und eine geringe Spur von Strohfarbe zeigten. Diese Krystalle waren in der Luft beständig, zeigten keine Spur von hygroskopischem Verhalten und lieferten eine völlig farblose Lösung in Wasser. Ich möchte hier im Namen der Wissenschaft Herrn Kahlbaum meinen Dank für die Gewissenhaftigkeit ausdrücken, mit der er solche schwierige und wenig gebrauchte Präparate herstellt, von denen manche für mich von unschätzbarem Werte bei meinen Arbeiten waren. Das Produkt wurde gepulvert und über H_2SO_4 getrocknet. Die Lösung $m = 1$ wurde durch direktes Wägen bereitet, indem als Formel für die Levulosekrystalle $C_6H_{12}O_6$ angenommen wurde.

Levulose.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$	P	m'	$\frac{\Delta}{m'}$
0·01	0·0186°	1·86	1·804	0·01	1·86
0·02	0·0375	1·88	3·613	0·0201	1·87
0·05	0·0939	1·88	9·062	0·0503	1·87
0·10	0·1890	1·890	18·235	0·1013	1·867
0·20	0·3836	1·918	36·918	0·2050	1·871

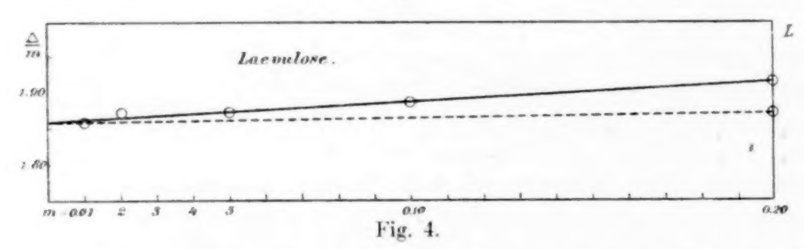


Fig. 4.

Auch hier wieder zeigen die Resultate ein gleichmässiges Zunehmen der Molekulardepression von dem Wert 1·86 in äusserster Verdünnung

bis zu 1·92 bei $m = 0{\cdot}20$. Die Formel $\frac{\Delta}{m'}$, zeigt die ganz geringe Zunahme von 1·86 bis 1·87. Es ist bemerkenswert, dass diese Annahme keine merklichen experimentellen Fehler in irgend einer Beobachtung voraussetzt.

Dulcit. 1. Februar 1900.

Das Originalprodukt stammte von Kahlbaum. Es war weiss und wohlkrystallisiert. Der Wirkung von H_2SO_4 ausgesetzt, liess sich kein bemerkbarer Gewichtsverlust nachweisen. Die Lösung $m = 0{\cdot}10$ wurde durch direktes Abwägen hergestellt. Die beschränkte Löslichkeit gestattete nicht die Bereitung der Lösung $m = 0{\cdot}20$.

Dulcit.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$	P	m'	$\frac{\Delta}{m'}$
0·01	0·0185°	1·85	1·825	0·01	1·85
0·02	0·0377	1·88	3·654	0·0201	1·88
0·05	0·0927	1·86	8·969	0·0504	1·84
0·10	0·1877	1·877	18·460	0·1014	1·852

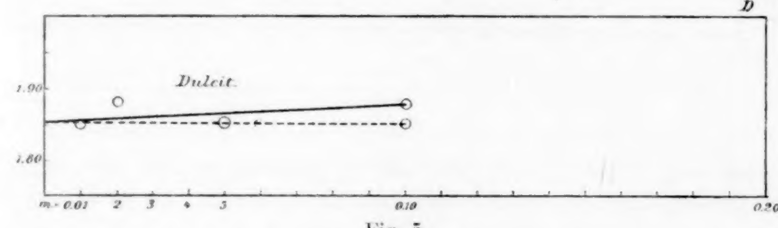


Fig. 5.

Es zeigt sich bei äusserster Verdünnung eine Molekulardepression von 1·85 und dann ein gleichmässiges Ansteigen zu 1·88 bei $m = 0{\cdot}10$. Dies Resultat ist durch die gerade Linie im Diagramm ausgedrückt, und es macht die Annahme von experimentellen Fehlern von $-0{\cdot}0001°$ $+0{\cdot}0004°$ und $-0{\cdot}0003°$ bei den Beobachtungen bei $m = 0{\cdot}01$, $m = 0{\cdot}02$ und $m = 0{\cdot}05$ notwendig. Die nach der Formel $\frac{\Delta}{m'}$ berechneten Molekulardepressionen sind für alle Konzentrationen konstant, wie die punktierte Linie andeutet.

Acetamid. 2. Februar 1900.

Die von Kahlbaum bezogene Originalsubstanz wurde umdestilliert. Das Destillat wurde dann langsam aus dem geschmolzenen Zustande auskrystallisiert. Nachdem etwa die Hälfte des geschmolzenen Produktes

so auskrystallisiert war, wurde der Rest der Lösung umgegossen und das krystalline Residuum über H_2SO_4 einige Monate lang getrocknet. Es muss erwähnt werden, dass dann das Produkt immer noch etwas Geruch behält. Die Lösung $m = 1{\cdot}0$ wurde durch direktes Wägen bereitet, indem die Thatsache berücksichtigt wurde, dass Acetamid hygroskopisch ist. Das spezifische Gewicht der Lösung $m = 1$ ist, bei 18°: 1·0029.

Acetamid.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$	P	m'	$\frac{\Delta}{m'}$
0·01	0·0183°	1·83	0·591	0·01	1·83
0·02	0·0362	1·81	1·183	0·02	1·81
0·05	0·0917	1·83	2·962	0·0502	1·82
0·10	0·1835	1·84	5·948	0·1007	1·83
0·20	0·3684	1·84	11·968	0·2026	1·82
1·00	1·878	1·88	61·29	1·0375	1·81

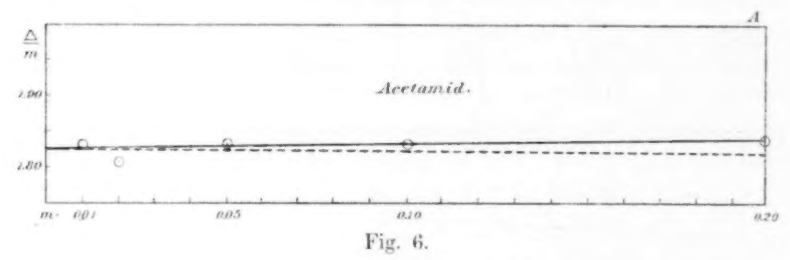


Fig. 6.

Es zeigt sich wieder, dass die Molekulardepression gleichmässig mit dem Steigen der Stärke der Lösung zunimmt, durch die ganze Region von $m = 0{\cdot}01$ bis $m = 1$, vorausgesetzt, dass wir experimentelle Fehler von resp. $-$ 0·0004°, $+$ 0·0002° und $+$ 0·0004° bei den Beobachtungen für $m = 0{\cdot}02$, 0·05 und $m = 0{\cdot}20$ annehmen. Die Molekulardepression bei äusserster Verdünnung ist indessen nur 1·83 und erhöht sich gleichmässig bis auf 1·88 bei $m = 1{\cdot}0$. Mit Anwendung der Formel $\frac{\Delta}{m'}$, erhalten wir Werte für die Molekulardepression, die von 1·83 bis 1·81 gleichmässig abnehmen.

Es muss bemerkt werden, dass die ausnahmsweisen Eigenschaften der Molekulardepression bei dieser Substanz sich schon bei der Untersuchung derselben im Jahre 1899 zeigten. Die Befürchtung indessen, dass dies irgend einer Verunreinigung des Acetamids oder der Vernachlässigung der hygroskopischen Natur desselben zuzuschreiben sei, bewog mich, die Resultate nicht eher zu publizieren, als bis die ganze Serie wiederholt worden sei. Die beiden Serien sind innerhalb der

Grenzen der experimentellen Fehler identisch, und somit ist dieses abweichende Verhalten von Acetamid festgestellt.

Salicin. 27. Januar 1900.

Die Originalsubstanz, bezogen von Merck & Co., wurde zweimal aus verdünntem Äthylalkohol umkrystallisiert. Sie lieferte dann eine farblose Lösung in Wasser. Nach längerer Einwirkung von H_2SO_4 wurde die Lösung $m = 0{\cdot}08$ durch Abwägen hergestellt.

Salicin.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$	P	m'	$\frac{\Delta}{m'}$
0·01	0·0183°	1·83	2·870	0·01	1·83
0·02	0·0374	1·87	5·751	0·0201	1·86
0·05	0·0935	1·87	14·475	0·0506	1·85
0·08	0·1497	1·87	23·300	0·0814	1·84

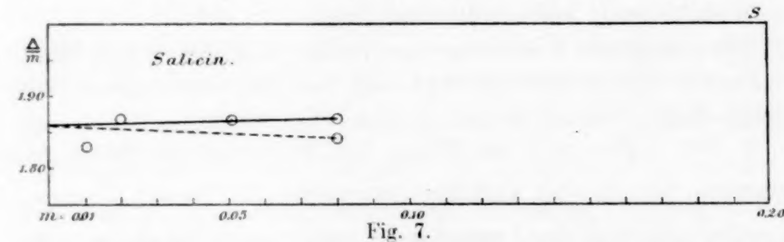


Fig. 7.

Die Molekulardepression zeigt wiederum ein gleichmässiges Ansteigen von 1·86 in grösster Verdünnung bis zu 1·87 bei $m = 0{\cdot}08$. Diese Annahme verlangt experimentelle Fehler von $-0{\cdot}0002$ und $+0{\cdot}0002$ bei $m = 0{\cdot}01$ und $m = 0{\cdot}02$. Die Formel $\frac{\Delta}{m'}$, lieferte für die Molekulardepression Werte, die ein gleichmässiges Fallen von 1·86 bis 1·84 zeigen.

Ich möchte bemerken, dass ich versucht habe, neue Werte für die Molekulardepression von Harnstoff, einer der drei im Jahre 1893 untersuchten Nichtelektrolyte, zu erhalten. Bis jetzt scheinen die Resultate darauf hinzuweisen, dass diese Verbindung in wässeriger Lösung unbeständig ist. Ich werde die Untersuchung denselben sobald wie möglich wieder aufnehmen und die Resultate veröffentlichen, sobald sich eine bestimmte Folgerung ergiebt.

Zusammenfassung der experimentellen Thatsachen.

Die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten experimentellen Resultate bestätigen aufs genaueste die Folgerungen, die wir auf der in den

früheren Publikationen über dieselbe Frage gewonnenen Grundlage aufstellten.

1. Äquimolekulare wässerige Lösungen von Nichtelektrolyten haben in äusserster Verdünnung denselben Gefrierpunkt.

Wenn wir die Resultate der vorliegenden und früheren Arbeiten[1]) zusammenfassen, so finden wir, dass die folgenden Verbindungen in äusserster wässeriger Verdünnung 1·86—1·85 als wahrscheinlichsten Wert für ihre Molekulardepression ergeben:

n-Propylalkohol, *n*-Butylalkohol, Amylalkohol, Aceton, Glycerin, Rohrzucker, Milchzucker, Maltose, Dextrose, Lävulose, Mannit, Dulcit, Salicin, Chloralhydrat und Anilin. Dies zeigt an, dass für diese grosse Zahl von Substanzen die van't Hoffsche Konstante gilt, und dass ihr Wert 1·85—1·86 ist.

Die Ausnahmen von dieser Regel, die in den früheren Arbeiten gefunden wurden, waren:

Methylalkohol, Äthylalkohol und Äther.

Die vorliegende Arbeit fügt eine weitere Ausnahme hinzu, nämlich Acetamid, dessen Molekulardepression, wie bei den anderen untersuchten Fällen, abnorm niedrig ist und 1·83 beträgt.

2. Wir wollen jetzt die Werte der Molekulardepressionen näher betrachten, wie sie sich nach der Anwendung der Formel $\frac{\Delta}{m}$ ergeben, wo m die g-Moleküle der Verbindung in 1000 ccm der Lösung bezeichnet.

Die experimentellen Resultate berechtigen zu folgendem allgemeinen Satz: Für einen gegebenen Nichtelektrolyt ändert sich die Molekulardepression $\left(\frac{\Delta}{m}\right)$ gleichmässig mit der Konzentration der Lösung. Oder wir können mit Anwendung der graphischen Methode um die Resultate auszudrücken, sagen, dass die „Kurven", die die Molekulardepression als Funktionen der Konzentration ausdrücken, gerade Linien sind.

Die vorliegenden Resultate geben nicht die geringste Andeutung von einem Maximum oder Minimum für die Molekulardepression innerhalb der Region der Konzentration, die untersucht wurde, die einzige Ausnahme zeigt sich beim Äthyläther. Indessen muss bemerkt werden, dass neuere Experimente, die über die Verdunstung dieser Verbindung aus ihrer wässerigen Lösung gemacht wurden, anzuzeigen scheinen, dass die ausnahmsweisen Werte ihrer Molekulardepression dieser Ursache zuzuschreiben sind.

[1]) Diese Zeitschr. **32**, 3 (1900).

Ferner muss darauf hingewiesen werden, dass, um Maltose mit jenem allgemeinen Satz in Übereinstimmung zu bringen, ungewöhnliche experimentelle Fehler angenommen werden müssen. So müssen wir z. B. einen Fehler von 0·0006 bei $m = 0{\cdot}01$ zugeben, da sonst bei $m = 0{\cdot}03$ ein Minimumwert vorhanden sein würde. Ich bin durchaus nicht sicher, dass ein solcher Fehler in den Beobachtungen sich findet, da wiederholte Ablesungen bei $m = 0{\cdot}01$ dieselben hohen Werte ergaben. Da aber dieser Körper von den 18 bereits untersuchten der einzige ist, der die geringste Andeutung einer Tendenz zeigt, ein Minimum der Molekulardepression zu entwickeln, kann ich mich nicht dazu entschliessen, dies als eine wirkliche Ausnahme von der allgemeinen Regel anzusehen, bevor diese Frage weiter untersucht worden ist.

3. Dann wollen wir die Werte der Molekulardepression betrachten, wie sie mit der Formel $\frac{\Delta}{m'}$, berechnet werden, wobei m' die Stärke der Lösung in g-Molekülen des gelösten Stoffes pro 1000 g Wasser ausdrückt. Der Wert von m' wird leicht für einen gegebenen Wert von m gefunden, wenn man das spezifische Gewicht der Lösung kennt. Offenbar ist m' grösser als m, und die Werte der Molekulardepression $\frac{\Delta}{m'}$, sind deshalb kleiner als die der Molekulardepression $\frac{\Delta}{m}$. In Lösungen von äusserster Verdünnung, wo das Volumen des gelösten Stoffes im Vergleich zu dem des Wassers so klein ist, dass es vernachlässigt werden kann, sind die Werte von m' und m thatsächlich dieselben, und ebenso $\frac{\Delta}{m'}$, und $\frac{\Delta}{m}$. Wie die Lösung mehr konzentriert wird, so steigt auch das Volumen des gelösten Stoffes, und der Wert von m' entfernt sich immer mehr von dem von m. Die Werte für die Molekulardepressionen $\frac{\Delta}{m}$ können wir folgendermassen zusammenfassen:

a. Die Molekulardepressionen $\frac{\Delta}{m'}$, bleiben konstant für alle die verschiedenen Konzentrationen einer gegebenen Lösung, bei: Methylalkohol (1·82 — 1·81), Äthylalkohol (1·84 — 1·83), Dextrose, Lävulose (1·86 — 1·87), Mannit, Dulcit, Glycerin und Chloralhydrat.

b. In allen übrigen Fällen ändert sich die Molekulardepression $\frac{\Delta}{m'}$, gleichmässig mit der Änderung in der Konzentration der Lösung.

Diese gleichmässige Änderung ist eine gleichmässige Zunahme, wenn die Stärke der Lösung zunimmt, bei den drei Isomeren: Rohrzucker, Milchzucker und Maltose.

Sie ist eine gleichmässige Abnahme bei *n*-Propylalkohol, *n*-Butylalkohol, Amylalkohol, Aceton, Acetamid, Anilin und Salicin.

Diese Änderung ist indessen gering in allen Fällen, mit Ausnahme von Anilin, wo das gleichmässige Fallen von 1·86 in äusserster Verdünnung bis zu 1·74 bei $m = 0{\cdot}20$ geht. Diese Änderung der Molekulardepression ist viermal so gross wie bei irgend einer anderen Substanz.

4. Weiterhin zeigt sich, dass isomere Verbindungen im wesentlichen dieselben Molekulardepressionen nicht nur in äusserster Verdünnung, sondern auch durch die ganze untersuchte Region der Konzentration hindurch besitzen. So liefern die beiden Isomeren, Dextrose und Lävulose, wesentlich dieselben Molekulardepressionen; ebenso hat das Paar: Mannit und Dulcit, dieselben Werte. Dasselbe zeigt sich bei den drei Isomeren: Rohrzucker, Maltose und Milchzucker. Um aber diesen Satz zu unterstützen, müssen wir bei den drei Zuckern ziemlich grosse experimentelle Fehler zugeben, da sie in äusserster Verdünnung zwar dieselben Werte haben, aber bei $m' = 0{\cdot}209$ die folgenden geben:

Rohrzucker	1·892
Milchzucker	1·876
Maltose	1·887

Diese Werte entsprechen den folgenden Gefrierpunkten:

Rohrzucker	— 0·3784
Milchzucker	— 0·3752
Maltose	— 0·3774

Die Behauptung, dass hier die Molekulardepressionen dieselben Werte haben, verlangt demnach die Annahme, dass die experimentellen Fehler bei der Beobachtung des Gefrierpunktes der Lösungen $m = 0{\cdot}20$ eine Höhe von 0·003° erreichen können.

Dies ist immerhin, wie zu bemerken ist, weniger als 1 $^0/_0$ der Gesamtdepression, und ich neige mich zu der Ansicht, dass Fehler von diesem Betrage bei den konzentrierteren Lösungen möglich sind, die sich zurückführen lassen teils auf Fehler in der Herstellung der ursprünglichen Lösungen, teils auf solche in der Berechnung von m' aus der Beobachtung des spezifischen Gewichts der Lösung und teils auf Fehler in der wirklichen Beobachtung des Gefrierpunktes selbst.

Allgemeine Besprechung der Resultate.

Wir wollen jetzt diese experimentellen Ergebnisse mit Hilfe des Begriffs des osmotischen Druckes zu erklären suchen.

1. Die Thatsache, dass äquimolekulare Lösungen einer grossen Zahl von Nichtelektrolyten in äusserster Verdünnung denselben Gefrierpunkt

haben, deutet an, dass der osmotische Druck solcher äquimolekularer Lösungen der gleiche ist. Oder mit anderen Worten, der osmotische Druck eines Nichtelektrolyts in äusserster wässeriger Verdünnung hängt allein ab von der Zahl der Moleküle der gegebenen Verbindung in einem gegebenen Volumen des Lösungsmittels und nicht von der Natur dieser Moleküle. Diese auf den osmotischen Druck bezügliche Thatsache ist durchaus analog einer anderen Thatsache, betreffend das Verhalten von Körpern in der Form eines vollkommenen Gases, die als Avogadros Hypothese bekannt ist.

Die einzigen bisher beobachteten Ausnahmen bilden Methylalkohol, Äthylalkohol und Acetamid.

Das Auffinden einer eventuellen Erklärung für das abnorme Verhalten dieser Verbindungen war eines der Ziele der vorliegenden Arbeit, und eine solche soll weiter unten (S. 425) versucht werden.

2. Zur richtigen Erklärung der in der Zusammenfassung der experimentellen Resultate auf Seite 419, Abschnitt 3, betonten Thatsachen, nämlich dass die Werte der Molekulardepression $\frac{\Delta}{m}$, für einen gegebenen Nichtelektrolyt entweder ungefähr konstant bleiben oder sich gleichmässig mit der Konzentration ändern, müssen wir uns die theoretische Beziehung vergegenwärtigen, welche die van't Hoffsche Theorie bei der Lösung zwischen dem osmotischen Druck und der Depression des Gefrierpunktes voraussetzt.

Durch direkte Anwendung des zweiten thermodynamischen Gesetzes auf den Prozess, durch den Eis sich von einer Lösung während des Gefrierens trennt, hat van't Hoff gezeigt, dass:

$$\Delta = \frac{n}{N} \cdot \frac{T.p.v}{L} \tag{1}$$

ist, wobei die Buchstaben die folgende Bedeutung haben:

Δ = Depression des Gefrierpunktes,
n = Anzahl der g-Moleküle des gelösten Körpers,
N = Anzahl der g-Moleküle des Lösungsmittels,
v = spezifisches Volumen des gelösten Körpers, oder Volumen der Lösung, die 1 g-Molekül des gelösten Körpers enthält,
T = Gefrierpunkt des Lösungsmittels in absoluter Temperatur,
L = Schmelzwärme von 1 g-Molekül des gelösten Körpers,
p = osmotischer Druck.

Wenn nun der osmotische Druck den Gesetzen von Boyle und Gay-Lussac folgt, so ergiebt sich, dass pv gleich RT ist, und wir können die van't Hoffsche Gleichung in der folgenden Form schreiben:

$$\varDelta = \frac{n}{N} \cdot \frac{R.T^2}{L}, \quad \text{oder:} \quad \frac{\varDelta}{n} = \frac{R.T^2}{N.L}. \tag{2}$$

Auf der linken Seite dieser Gleichung haben wir den Quotienten der Depression des Gefrierpunktes ($\varDelta$), geteilt durch die Konzentration der Lösung, ausgedrückt in g-Molekülen (n) des gelösten Stoffes für (N) g-Moleküle des Lösungsmittels. Dies ist also die Molekulardepression. Auf der rechten Seite haben wir lauter konstante Grössen, wenn wir unsere Lösung so herstellen, dass sie stets dieselbe Menge des Lösungsmittels enthält.

Die Gleichung sagt dann aus, dass die Molekulardepression äquimolekularer Lösungen nichtdissociierter Verbindungen in einem gegebenen Lösungsmittel für alle solche Verbindungen die gleiche ist, und dass sie ferner konstant bleibt für all die verschiedenen Konzentrationen einer gegebenen Verbindung.

Um die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung durch Vergleichung mit den vorliegenden experimentellen Resultaten zu prüfen, wollen wir annehmen, dass unsere Lösungen so hergestellt sind, dass sie immer 1000 g Wasser enthalten. Dann wird folgendes aus der van't Hoffschen Gleichung:

$$\frac{\varDelta}{n} = \frac{R.T^2}{\frac{1000}{18} \cdot L},$$

oder, wenn man in Betracht zieht, dass $\frac{L}{18}$ Schmelzwärme von 1 g Eis ist, und diese mit λ bezeichnet, so können wir schreiben:

$$\frac{\varDelta}{n} = \frac{R.T^2}{1000\,\lambda}. \tag{3}$$

Die Konzentration (n) der Lösung ist jetzt in g-Molekülen des gelösten Stoffes für 1000 g des Lösungsmittels ausgedrückt, und die molekulare Depression ist die Konstante $\frac{R.T^2}{1000\,\lambda}$, deren zahlenmässiger Wert fixiert ist, wenn wir die Werte von R, T und λ kennen.

T ist natürlich gleich 273, und R können wir als 1·98 (g-Kalorien) annehmen. Der Wert von λ wird allgemein als 79 (g-Kalorien) angenommen. Setzen wir indessen dafür 79·3 als Wert von λ, so ist der Wert der Molekulardepression $\frac{\varDelta}{n}$, wie wir ihn durch die van't Hoffsche Gleichung erhalten, 1·86.

Nun ist aber $\frac{\varDelta}{n}$, wie es hier ausgedrückt ist, dasselbe, was in der experimentellen Untersuchung durchweg durch $\frac{\varDelta}{m}$ bezeichnet wurde,

und dieser Wert der Molekulardepression ergab sich thatsächlich als 1·86—1·85 für alle Nichtelektrolyte in äusserster Verdünnung, mit drei Ausnahmen, und es zeigte sich, dass er für alle die verschiedenen Konzentrationen konstant blieb bei den Nichtelektrolyten: Levulose, Dextrose, Mannit, Dulcit, Glycerin und Chloralhydrat. Diese Nichtelektrolyte bestätigen also die van't Hoffsche Annahme, dass der osmotische Druck sich den Gasgesetzen von Boyle und Gay-Lussac folgt. Bei den anderen Nichtelektrolyten ergab sich, dass sie sich mit diesen einfachen Gesetzen nicht in Einklang bringenlassen: so zeigen die drei Zucker, Rohrzucker, — Milchzucker und Maltose, — eine Zunahme des Wertes von $\frac{\Delta}{m}$, mit der Zunahme der Konzentration. Gemäss der Gleichung (1) sollten wir demnach schliessen, dass auf die Thatsache zurückzuführen ist, dass das Produkt pv mit dem Zunehmen der Konzentration zunimmt, oder dass diese Körper in wässeriger Lösung dem einfachen Gesetze von Boyle nicht folgen. Die geringe Abweichung von diesem Gesetz kann man vielleicht erklären durch Anwendung derselben Betrachtung, die zur Benutzung der Korrektion van der Waals für das Volumen eines Gases führte, wenn es stark komprimiert ist. Dass diese Korrektion angezeigt ist, ist um so einleuchtender, wenn wir uns die Thatsache vergegenwärtigen, dass bei den drei Zuckern wir es mit sehr massiven, und höchst wahrscheinlich auch mit ungewöhnlich grossen Molekülen zu thun haben.

Die übrigen Nichtelektrolyte zeigen alle ein gleichmässiges Abnehmen der Molekulardepression $\frac{\Delta}{m}$, mit der Zunahme der Konzentration. Dies zeigt an, dass das Produkt (pv) des osmotischen Druckes, p, und des Volumen, v, mit der grösseren Konzentration abnimmt. In keinem Falle ist indessen diese Abnahme erheblicher als die Abnahme des analogen Produktes bei einigen wirklichen Gasen; und die Abweichung von dem Gesetz in den vorliegenden Fällen kann man durch die auf der Hand liegende Annahme erklären, dass hier, wie bei den Gasen, ein Zunehmen der Konzentration der Moleküle einen Zustand herbeiführt, in dem die Anziehung zwischen ihnen eine Rolle zu spielen beginnt, deren Bedeutung mit der allmählichen Zunahme der Konzentration der Lösung grösser wird. Bei Anilin indessen ist eine derartige Annahme offenbar unzureichend, um die ausserordentlich starke Abnahme der Molekulardepression zu rechtfertigen, die nicht weniger als 7 $^0/_0$, von der Molekulardepression in äusserster Verdünnung bis zu der bei $m = 0·20$, beträgt.

Die Abnahme ist hier so stark ausgesprochen, dass sich der Gedanke sofort aufdrängt, dass sie in einer „Association“ der Moleküle dieses besonderen Nichtelektrolyts ihren Grund habe, durch die der osmotische Druck herabgesetzt, und demnach eine Abnahme des Wertes für $\frac{\Delta}{m}$, verursacht werden dürfte.

Die Notwendigkeit, eine solche Annahme von „Molekularassociation“ zu machen, trat uns nirgends in der grossen Menge der bereits über Nichtelektrolyte gemachten Studien entgegen, und ich war durchaus abgeneigt, sie in diesem besonderen Fall zu machen, bevor nicht weiteres experimentelles Material zur Hand sei. In dieser Absicht begann ich eine Untersuchung aller verfügbaren chemischen Verbindungen, die in reinem Zustand erhältlich sind, und zu gleicher Zeit für den vorliegenden Zweck genügend in Wasser löslich sind. Dieselben sind: Phenol, Pyrocatechin, Resorcinol, Hydrochinon, Pyrogallol und Benzamid. Indem wir die Mitteilung der experimentellen Ergebnisse auf eine spätere Arbeit verschieben, mag hier wenigstes angeführt werden, dass jede dieser Verbindungen sich genau ebenso verhält wie Anilin: die Molekulardepression nimmt sehr rapid mit dem Zunehmen der Konzentration ab. Dass in jedem dieser Fälle die sehr komplizierten Moleküle sich zu Moleküleaggregaten vereinigen, deren Zahl und Komplizierung mit der Zunahme der Konzentration wächst, ist eine Annahme, die leicht das Verhalten dieser grossen und wichtigen Gruppe von wässerigen Lösungen erklären dürfte. Es giebt uns dies also eine Grundlage für die Vermutung, dass die vorliegenden Thatsachen auf das folgende allgemeine Gesetz hinweisen:

Die Benzolderivate befinden sich in wässeriger Lösung in der Form von Molekülaggregaten, deren Zahl und Zusammengesetztheit mit dem Zunehmen der Konzentration der Lösung wächst.

Zu einer endgültigen Annahme dieser Schlussfolgerung können wir nur gelangen, nachdem die Frage nach jeder Richtung hin eingehend experimentell untersucht worden sein wird, und zu diesem Zwecke müssen wir experimentell bestimmen, ob die Molekularerhöhung des Siedepunktes und die Dampfdichte dieser Gruppe von Verbindungen auf dieselbe Tendenz der Moleküle, Molekülaggregate zu bilden, hinweisen. Wenn sich dieses thatsächlich herausstellen sollte, dann würde kaum noch ein Zweifel bestehen bleiben in Bezug auf die Berechtigung der Annahme, die hier in Bezug auf die „Association“ dieser Moleküle gemacht wurde.

An dieser Stelle will ich noch auf die bei den drei Nichtelektrolyten, Methylalkohol, Äthylalkohol und Acetamid, sich zeigenden Thatsachen aufmerksam machen. Diese drei Verbindungen zeigen einen abnorm niedrigen Wert der Molekulardepression durch den ganzen Bereich der Konzentrationen hindurch, und ebenso eine geringe Abnahme des Wertes mit der Zunahme der Konzentration.

Diese letztere Thatsache können wir leicht genug durch die Hypothese verständlich machen, dass das Zusammendrängen der Moleküle in den konzentrierteren Lösungen molekulare Kräfte ins Spiel bringt, die es verursachen, dass das Produkt pv abnimmt. Wie sollen wir aber für die „abnorm“ niedrigen Werte der Molekulardepression eine Erklärung finden, die sich bei diesen drei Verbindungen in äusserster Verdünnung zeigen? Ich bin geneigt, zu vermuten, dass die wirkliche Erklärung hierfür in der Thatsache zu finden ist, die bei Anilin und den verwandten Verbindungen zu Tage trat: hier sowohl, wie bei jenen anderen Fällen, kann uns die Bildung von Molekülaggregaten eine genügende Erklärung liefern.

Die ganz allgemeine Thatsache, betreffs der Zunahme der Werte der Molekulardepression $\frac{\Delta}{m}$, wie sie in § 2 auf Seite 418 festgestellt wurde, ist weiter nichts als eine Folge der Art und Weise, in der die Lösungen dargestellt wurden, nämlich so, dass sie m g-Moleküle auf 1000 ccm Lösung enthalten. Es ist klar, dass für eine gegebene Lösung, die eine gegebene Zahl von Grammen des gelösten Stoffes enthält, und die eine beobachtete Depression (Δ) besitzt, der Wert von m geringer ist als der von m', und dass die Differenz mehr und mehr markiert wird, wenn die Stärke der Lösung zunimmt. Dies erklärt die Thatsache, dass die Werte der Molekulardepression $\frac{\Delta}{m}$ nach aufwärts von denen von $\frac{\Delta}{m'}$ mit dem Zunehmen der Konzentration divergieren.

3. Die experimentellen Untersuchungen der in der vorliegenden und den vorhergehenden Arbeiten über dasselbe Thema behandelten 26 verschiedenen Nichtelektrolyte zeigen, dass keine dieser Verbindungen „abnorm hohe“ Werte für die Molekulardepression in der Region grösster Verdünnung liefern. In allen Fällen beträgt die Molekulardepression in dieser Region entweder 1·86 — 1·85, oder sie ist geringer als dieser Wert. Wir besitzen somit eine grosse Masse von Beweismaterial, welches zeigt, dass die Nichtelektrolyte nicht die geringste Dissociation in äusserster Verdünnung erleiden.

Physikalisches Laboratorium, Princeton University.

Über die Molekularrefraktion des Chloralhydrats in Lösungen mit verschiedenen Lösungsmitteln[1]).

Von

Max Rudolphi.

Einleitung.

Die Frage, mit welcher Sicherheit sich die Molekularrefraktion einer festen Substanz aus dem Brechungsvermögen einer Lösung derselben ableiten lasse, ist schon häufig diskutiert und experimentell untersucht worden. Gewöhnlich hat man, die Lösung als eine Mischung von festem Körper und Lösungsmittel auffassend, das spezifische Brechungsvermögen des gelösten Körpers berechnet unter Zugrundelegen einer Gleichung der Form:

$$R = R_1 \frac{100}{p} - R_2 \frac{100 - p}{p},$$

worin R das spezifische Brechungsvermögen des gelösten Körpers, R_1 dasjenige der Lösung und R_2 das des Lösungsmittels bezeichnen. Die Aufstellung einer solchen Gleichung setzt die Annahme voraus, dass die spezifischen Brechungsvermögen der festen Substanz und des Lösungsmittels sich in dem spezifischen Brechungsvermögen der Lösung einfach summieren.

Die Beantwortung dieser Frage ist nicht in einfacher Weise möglich, da man das spezifische Brechungsvermögen verschieden definiert hat, die Zusammensetzung der Grössen R, R_1, R_2 also durch verschiedenartige Gleichungen zu geben pflegt, denen je nach der Annäherung an die wirkliche Konstanz des Ausdrucks ein höherer oder geringerer Wert beizumessen ist.

Es liegen nun speziell zwei sehr sorgfältige und eingehende, d. h. sich über Lösungen sehr verschiedener Konzentrationen erstreckende

[1]) Gekürzte Bearbeitung der Abhandlung des Verfassers: Molekularrefraktion fester Körper in Lösungen mit verschiedenen Lösungsmitteln. 57 S. O. Maiers Verlag, Ravensburg 1900.

Arbeiten hierüber vor. Dies sind die Untersuchungen von Schütt an Kochsalzlösungen[1]) und E. Matthiessens Beobachtungen an Rohrzuckerlösungen[2]). In dem einen Falle handelt es sich also um Lösungen eines Salzes, im anderen um solche eines indifferenten Körpers, in beiden aber um wässerige Lösungen. Die hauptsächlichsten Resultate dieser Arbeiten seien hier, möglichst mit den eigenen Worten der Verfasser, kurz wiedergegeben.

Schütt fasst dieselben, soweit sie hier interessieren, so zusammen.

1. Von den bis dahin gebräuchlichen Ausdrücken eignet sich zur Darstellung der spezifischen Refraktion des Chlornatriums und seiner Lösungen die von Ketteler aufgestellte Formel $\left(R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + x} \cdot \frac{1}{d}\right)$ am besten.

2. Die spezifische Refraktion des Chlornatriums, aus beliebigen Lösungen mit über 1 $^0/_0$ Gehalt abgeleitet, zeigt eine Übereinstimmung bis auf $^1/_{848}$ ihres Betrages. Die Sicherheit der Bestimmung liesse mithin eine Benutzung dieser Grösse zur Berechnung der Molekularrefraktion zu, doch ist die aus Lösungen berechnete, spezifische Refraktion nicht mit der des Chlornatriums im festen Zustande identisch.

Matthiessen, dem weniger daran liegt, zu ergründen, wie genau man so das Brechungsvermögen des festen Zuckers berechnen könne, als vielmehr, wie sich der Prozentgehalt einer Lösung aus deren Brechungsvermögen und Dichte berechnen lässt, kommt zu diesem Schluss: „Die praktische Untauglichkeit der beiden ersten Formeln $\left(\frac{n-1}{d} = \text{konst.}\right.$ und $\left.\frac{n^2-1}{d} = \text{konst.}\right)$ für unseren Fall geht ohne weiteres aus den Tabellen hervor, doch auch bei dem letzteren Ausdruck zeigt sich auch innerhalb der Farben, namentlich bei denen mit kleineren Wellenlängen, die Inkonstanz dieses Ausdruckes $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = \text{konst.}\right)$ ganz augenscheinlich. Eine andere, dem letzteren Ausdruck in praktischer Beziehung noch brauchbarere Konstante findet sich in den v. Obermayerschen Untersuchungen von Zuckerlösungen, nämlich: $\frac{n_p - n_1}{p.d} = \text{konst.}$, wo n_p den mittleren Index einer p-prozentigen Lösung und n_1 den Index von destilliertem Wasser bedeutet.

Aus den Vergleichen der einzelnen Gesetze geht hervor, dass n seinen Ausdruck nicht findet in einer linearen Funktion von d mit zwei Konstanten, sondern dass man mindestens eine quadratische Funktion mit drei Konstanten annehmen müsste."

[1]) Diese Zeitschr. **5**, 349—373 (1890). [2]) Inaug.-Dissert. Rostock 1898.

Da man aber oft, besonders bei organischen Körpern auf das Brechungsvermögen aus den an Lösungen derselben angestellten Beobachtungen schliesst, und besonders bei den organischen Körpern die verschiedensten Lösungsmittel in Betracht kommen, so ist es von besonderem Interesse zu untersuchen, ob und welchen Einfluss die Art des gewählten Lösungsmittels auf das Brechungsverhältnis des gelösten Körpers ausübt. Mit Recht hebt Brühl in seinen stereochemisch-spektrischen Untersuchungen[1]) hervor, dass zur Zeit noch ein „Merkmal zur Wahl des optisch jeweilig geeignetsten lösenden Mediums fehlt."

Daher habe ich mir die Aufgabe gestellt, das Brechungsverhältnis, resp. die Molekularrefraktion eines festen Körpers aus Lösungen desselben in verschiedenen Lösungsmitteln, und zwar dissociierenden und associierenden zu bestimmen und die Resultate miteinander zu vergleichen.

Dabei war es mein Bestreben, einen festen Körper auszuwählen, der in den verschiedenen Lösungsmitteln in sehr hohem Grade löslich war, jedenfalls so stark löslich, dass auch Lösungen hergestellt werden konnten, deren Gehalt an gelöstem Stoff grösser war als der am Lösungsmittel. Sehr wünschenswert erschien mir auch, den zu untersuchenden festen Körper bei verhältnismässig niedriger Temperatur in den flüssigen Zustand überführen und auch so auf sein Brechungsvermögen untersuchen zu können.

Einen diesen Wünschen entsprechenden Körper zu finden, war schwer. Man mag die Tabellen über die Löslichkeit der mehr und der weniger bekannten anorganischen Salze durchsehen, man wird keins finden, das sich auch in Alkohol, Äther, Chloroform oder anderen organischen Flüssigkeiten in hohem Masse löst. Auch unter den organischen Körpern können nur wenige in Betracht kommen; denn es war auf einen auch in Wasser leicht löslichen abgesehen. Schliesslich entschied ich mich für das Chloralhydrat.

Diese Wahl gestattete mir, die Untersuchung unter folgenden erweiterten sowie neuen Gesichtspunkten zu führen. Man ist nicht mehr darauf beschränkt, untersuchen zu können, ob das aus Lösungen eines festen Körpers in einem Lösungsmittel berechnete Brechungsvermögen identisch ist mit dem an dem Körper im festen Zustande selbst beobachteten, sondern kann vielmehr folgende Fragen daneben zu beantworten suchen:

1. Sind die für das Brechungsvermögen eines festen Körpers aus

---

[1]) Diese Zeitschr. **21**, 394 (1896)

Beobachtungen an Lösungen desselben in verschiedenen Lösungsmitteln hergeleiteten Werte untereinander gleich oder nicht?

2. Wie gestalten sich die Verhältnisse im Falle, dass in allen diesen Lösungen der Prozentgehalt an gelöstem Körper grösser ist als der am Lösungsmittel?

3. Kann man mit Hilfe der Beobachtungsergebnisse an den Lösungen auch das Brechungsvermögen des gelösten Körpers in geschmolzenem Zustande berechnen?

Vorläufig habe ich mich darauf beschränken müssen, diese Untersuchungen unter Zugrundelegen folgender Ausdrücke: $\frac{n-1}{d}$, $\frac{n^2-1}{d}$, $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$ und $\frac{n^2-1}{n^2+x}\cdot\frac{1}{d}$ für das spezifische Brechungsvermögen durchzuführen.

Experimenteller Teil.

Das Chloralhydrat ($C_2HCl_3O.H_2O$) war deshalb zu diesen Versuchen besonders geeignet, weil es sich in Wasser sowohl wie in den verschiedensten organischen Flüssigkeiten ausserordentlich leicht löst. Zudem schmilzt es nicht nur schon bei etwa 47°, sondern lässt sich auch leicht unterkühlen. Verwandt wurde krystallisiertes, als rein von Merck (Darmstadt) bezogenes Chloralhydrat. Wiederholte Beobachtungen zeigten, dass sein Schmelzpunkt zwischen 46° und 47° liegt, aber nicht bei 57°, wie ihn die Lehrbücher der Chemie angeben [1]).

Bei der Wahl der organischen Lösungsmittel nahm ich darauf Rücksicht, dass diese selbst möglichst verschiedenes Brechungsvermögen zeigten und nicht zu schnell verdunsteten. Beobachtungen — allerdings weniger eingehender Art — wurden, um ein Urteil über den Grad des Verdunstens zu liefern, an Äthylalkohol, Chloroform, Benzol und Toluol angestellt. Diese liessen erkennen, dass von diesen Flüssigkeiten das Toluol am langsamsten verdunstete, Alkohol etwa 1·3 mal schneller, Benzol etwa doppelt und Chloroform etwa siebenmal so schnell bei angenähert gleichen Bedingungen. Da nun das Toluol ein fast ebenso starkes Brechungsvermögen besitzt wie das Benzol und dabei das Chloralhydrat leichter löst, wurden neben dem Wasser Äthylalkohol und Toluol als Lösungsmittel gewählt.

Bei der Herstellung der Lösungen war zu bedenken, dass Chloralhydrat leicht Wasser aufnimmt. Daher wurde in eine geringe, vorher gewogene Menge des Lösungsmittels eine beliebige Menge Chloralhydrat

[1]) Vgl. Compt. rend. **85**, 648 (1877) und die ausführliche Abhandl. S. 5 u. 6.

schnell hineingebracht und so gewogen, worauf dann die noch fehlende Menge des Lösungsmittels zugewogen wurde. Verdünntere Lösungen wurden auch durch Zusatz des Lösungsmittels zu den konzentrierteren hergestellt. Der Gehalt der Lösungen an Chloralhydrat betrug zwischen 0·2°/₀ und 80°/₀.

Zur Bestimmung der Dichten der Lösungen benutzte ich ein Hohlcylinderpyknometer, wie es auf meine Angaben von der Firma Müller-Uri in Braunschweig geliefert wurde. Dasselbe entspricht in der Form in der Hauptsache dem Sprengelschen Pyknometer, doch ist an Stelle des Vollcylinders ein Hohlcylinder getreten. Der Vorteil dieser Anordnung ist der, dass die Dicke der vom Wasser des Temperaturbades umgebenen Flüssigkeitsschicht sehr gering wird auch bei Pyknometern von grösserem Inhalt, und dass ferner die Temperatur des Bades eventuell innerhalb und ausserhalb des Flüssigkeitsringes gemessen werden kann. Das von mir benutzte Pyknometer fasste etwa 17 ccm und schloss bei 8 cm Höhe einen etwa 0·4 cm breiten Hohlraum ein[1]). Die Dichten der Lösungen wurden ebenso wie die Brechungsexponenten bei den Temperaturen 20·2° und 44° bestimmt. Zur Messung der Temperatur des Wasserbades diente ein in $^1/_{10}$° geteiltes, mit einem Normalthermometer verglichenes Stabthermometer. Die Dichten sind selbstverständlich auf Wasser von 4° bezogen und auf den luftleeren Raum reduziert. In nachstehenden Tabellen gebe ich in der zweiten Reihe auch den bei Reduktion auf den luftleeren Raum sich ergebenden genauen Prozentgehalt an Chloralhydrat.

Die Dichte der Chloralhydrats wurde ebenfalls mittels eines Pyknometers bestimmt. Als Flüssigkeit, mit der das Pyknometer gefüllt

1. Lösung in Wasser.

Prozentgehalt	reduziert auf den leeren Raum	Dichte bei 20·2°	Dichte bei 44°
0·0	—	0·99820	0·99079
0·2	0·1999	0·99940	0·99207
0·5	0·4997	1·00125	0·99383
2	1·9989	1·00651	0·99903
5	4·9973	1·01976	1·01180
10	9·9950	1·04404	1·03523
20	19·9910	1·09560	1·08465
33$^1/_3$	33·3209	1·17111	1·15665
50	49·9860	1·27131	1·25232
66$^2/_3$	66·6542	1·39978	1·37634
80	79·9910	1·51338	1·48564

2. Lösung in Alkohol.

Prozentgehalt	reduziert auf den leeren Raum	Dichte bei 20·2°	Dichte bei 44°
0·0	—	0·79101	0·77003
0·5	0·4996	0·79325	0·77236
5	4·9959	0·81192	0·79313
10	9·9922	0·84438	0·82273
20	19·9861	0·89463	0·87217
40	39·9791	1·02080	1·00232
60	59·9791	1·18445	1·15757
80	79·9861	1·40141	1·37051

[1]) Vergl. Physik. Zeitschr. 2, 447 (1901).

3. Lösung in Toluol.

Prozentgehalt	reduziert auf den leeren Raum	Dichte bei 20·2°	Dichte bei 44°
0·0	—	0·86511	0·84288
0·2	0·1998	0·86584	0·84351
2	1·9986	0·87245	0·84950
5	4·9965	0·88413	0·86069
10	9·9933	0·90384	0·87932
20	19·9882	0·95073	0·92480
40	39·9823	1·07037	1·04270
60	59·9822	—	1·18594

wurde, dienten dabei Kaiseröl und Vaselinöl. Als Mittelwert für die Dichte des festen Chloralhydrats bei 20·2° ergab sich darnach (natürlich reduziert auf den leeren Raum und bezogen auf Wasser von 4°) 1·9081. Dies ist das Mittel aus dem sich bei Anwendung des Kaiseröls ergebenden Wert 1·90815 und dem bei Verwendung von Vaselinöl 1·90805. Jeder dieser Werte ist wieder als Mittel aus zwei Einzelwerten erhalten. Für die Temperatur von 44° ergiebt sich die Dichte zu 1·9000, als Mittel aus den beiden bei Anwendung von Vaselinöl erhaltenen Werten 1·90041 und 1·89963. Bei Verwendung von Kaiseröl zeigten die Werte so grosse Abweichungen, dass sie nicht berücksichtigt werden konnten. Sie waren niedriger, was darauf schliessen lässt, dass sich bei höherer Temperatur das Chloralhydrat im Kaiseröl merklich löst.

Die Bestimmung der Brechungsexponenten geschah mit Hilfe eines Refraktometers nach Pulfrich[1]), das auf der Anwendung eines rechtwinkligen Prismas aus stark brechendem Glase beruht. Das zu untersuchende Objekt wird mit der oberen, horizontalen Fläche des Prismas in Berührung gebracht. Das Licht fällt streifend in das Objekt ein, und gemessen wird der Winkel i, unter dem der Grenzstrahl an der Vertikalfläche des Prismas austritt. Der Brechungsexponent des untersuchten Objekts ist dann gegeben durch die Gleichung $n = \sqrt{N^2 - \sin^2 i}$, in der N den Brechungsexponenten des Glasprismas bedeutet.

Zur Aufnahme der Flüssigkeiten dient ein auf der oberen Prismenfläche passend aufgekitteter Hohlcylinder. Bei der Untersuchung von Flüssigkeiten oder Lösungen ist in erster Linie notwendig, dass Flüssigkeit und Glasprisma die gleiche Temperatur haben, als auch dass während der Dauer der Messung die Konstanz der Temperatur möglichst

[1]) Die ausführliche Beschreibung des Apparates und seiner Hilfseinrichtungen findet sich Zeitschrift für Instrumentenkunde 1895, 398 (Diese Zeitschrift **18**, 294 (1895), vergl. auch die ausführlichere Bearbeitung.

vollkommen ist. Von diesen Gesichtspunkten aus ist der dem Apparat beigegebene Erhitzungsapparat konstruiert.

Zum Messen der Temperatur wurde ein in Zehntelgrade geteiltes Thermometer benutzt, das in den silbernen Heizkörper eingeschraubt wurde. Dieses von 0 bis 50° geteilte Thermometer wurde mit einem Normalthermometer verglichen.

Die Bestimmungen der Brechungsexponenten wurden bei den Temperaturen 20·2° und 44° ausgeführt. Die Genauigkeit der Beobachtungsergebnisse beträgt etwa 1 Einheit der vierten Dezimale. Die Beobachtungen wurden durchgeführt für die Spektrallinien H_α, D und H_β und einzelne Beobachtungen auch für H_γ.

Die beobachteten Brechungsexponenten der Lösungen gegen Luft wurden auf die absoluten Werte umgerechnet. $\nu = 1 + f$ sei der Brechungsexponent der Luft bei der Temperatur t_0, dann ist $n = \mu(1 + f) = \mu + \mu f$. Das Produkt μf beträgt nach den Tabellen von Landolt und Börnstein für die Linien:

$t°$	H_α	D	F	H_γ
20	0·000361	0·000363	0·000367	0·000371
40	0·000337	0·000339	0·000343	0·000347
45	0·000332	0·000333	0·000337	0·000341
also für				
$t = 44°$	0·000333	0·000334	0·000338	0·000342

In den nachstehenden sechs Tabellen lasse ich nun die beobachteten, auf den leeren Raum reduzierten Brechungsexponenten folgen. Jeder einzelne Wert ist als Mittel aus einigen, gewöhnlich zwei Beobachtungen erhalten. Ausser den Brechungsexponenten wird noch der Prozentgehalt der betreffenden Lösung aufgeführt.

4. Lösung in Wasser.

Prozentgehalt	$T = 20{\cdot}2°$ H_α	D	H_β
0·0	1·33151	1·33336	1·33747
0·2	1·33194	1·33371	1·33793
0·5	1·33242	1·33424	1·33838
2	1·33378	1·33566	1·33980
5	1·33720	1·33906	1·34323
10	1·34323	1·34511	1·34941
20	1·35635	1·35831	1·36280
33¹/₃	1·37548	1·37755	1·38230
50	1·40075	1·40300	1·40815
66²/₃	1·43310	1·43551	1·44122
80	1·46256	1·46511	1·47132

5 Lösung in Wasser.

Prozentgehalt	$T = 44°$ H_α	D	H_β
0·0	1·32875	1·33062	1·33460
0·2	1·32903	1·33081	1·33491
0·5	1·32949	1·33127	1·33538
2	1·33089	1·33272	1·33681
5	1·33405	1·33588	1·33999
10	1·33998	1·34182	1·34606
20	1·35258	1·35447	1·35891
33¹/₃	1·37090	1·37292	1·37764
50	1·39468	1·39686	1·40192
66²/₃	1·42647	1·42895	1·43444
80	1·45493	1·45754	1·46360

6. Lösung in Alkohol.

Prozentgehalt	$T = 20\cdot2^\circ$		
	H_α	D	H_β
0	1·36029	1·36207	1·36636
0·5	1·36063	1·36228	1·36670
5	1·36410	1·36626	1·37058
10	1·36886	1·37071	1·37510
20	1·37907	1·38098	1·38552
40	1·40117	1·40324	1·40818
60	1·42904	1·43134	1·43674
80	1·46379	1·46627	1·47251

7. Lösung in Alkohol.

Prozentgehalt	$T = 44^\circ$		
	H_α	D	H_β
0	1·35096	1·35263	1·35678
0·5	1·35154	1·35324	1·35736
5	1·35553	1·35716	1·36145
10	1·36093	1·36267	1·36701
20	1·36983	1·37166	1·37610
40	1·39210	1·39406	1·39890
60	1·42024	1·42240	1·42774
80	1·45472	1·45679	1·46303

8. Lösung in Toluol.

Prozentgehalt	$T = 20\cdot2^\circ$		
	H_α	D	H_β
0	1·49159	1·49606	1·50745
0·2	1·49155	1·49606	1·50742
2	1·49141	1·49587	1·50720
5	1·49139	1·49579	1·50715
10	1·49133	1·49568	1·50688
20	1·49181	1·49611	1·50695
40	1·49353	1·49760	1·50793

9. Lösung in Toluol.

Prozentgehalt	$T = 44^\circ$			
	H_α	D	H_β	H_γ
0	1·47914	1·48345	1·49458	1·50417
0·2	1·47914	1·48328	1·49451	1·50390
2	1·47902	1·48311	1·49429	1·50369
5	1·47866	1·48276	1·49382	1·50323
10	1·47840	1·48243	1·49346	1·50277
20	1·47851	1·48241	1·49323	1·50234
40	1·47979	1·48345	1·49362	1·50217
60	1·48180	1·48520	1·49477	1·50248

Im Anschluss an diese Tabellen möchte ich neben den darin für die Lösungsmittel beobachteten Werten die von anderen Forschern früher gegebenen des Vergleiches halber hier anführen. Diese Angaben sind zum grössten Teil den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt und Börnstein entnommen. Die gegen Luft gegebenen Werte habe ich auf den leeren Raum reduziert. Den einzelnen Werten ist in Klammern der Name des Beobachters und die Jahreszahl der Beobachtung beigefügt. Die Reihenfolge bestimmt die Grösse des beobachteten Wertes.

n für Wasser. $T = 20^\circ$.

H_α	D	H_β
1·33145 (Dufet 1885)	1·33327 (Ketteler 1888)	1·33738 (Dufet 1885)
1·33147 (Landolt 1862)	1·33328 (Dufet 1885)	1·33748 (Bender 1899)
1·33149 (Walter 1891)	1·33330 (Rühlmann 1867)	1·33749 (Landolt 1862)
1·33151 (Willigen 1868)	1·33336 (Schütt 1891)	1·33751 (Wüllner 1868)
1·33152 (Bender 1899)	1·33336 (Walter 1891)	1·33752 (Willigen 1868)
1·33153 (Schütt 1891)	1·33336 (Willigen 1868)	1·33752 (Schütt 1891)
1·33155 (Brühl 1891)	1·33340 (Brühl 1891)	1·33753 (Walter 1891)
1·33158 (Wüllner 1868)	—	1·33756 (Brühl 1891)
1·33151 (Rudolphi)	1·33336 (Rudolphi)	1·33747 (Rudolphi)
1·33151	1·33334	1·33750

In der vorletzten Reihe habe ich die von mir beobachteten Zahlen und in der letzten die Mittelwerte aus allen aufgeführten Einzelwerten gegeben. Bei 44° beträgt nach Bender[1]) der Brechungsexponent des Wassers für: H_α 1·32864, H_β 1·33448,
während ich erhalten habe für:

H_α 1·32875, H_β 1·33460.

n für Alkohol. $T = 20°$.

H_α	D	H_β	
1·35930	1·36067	1·36543	(Kanonnikoff)
1·35960	1·36158	1·36574	(Korten)
1·36054	1·36232	1·36665	(Landolt)
1·35993	1·36171	1·36599	(Rudolphi)
1·35984	1·36152	1·36596	

n für Toluol. $T = 20°$.

1·49110	1·49552	1·50700	(Brühl)
1·49125	1·49570	1·50708	(Rudolphi)

Die den Alkohol betreffenden Beobachtungen zeigen merkwürdig hohe Differenzen, doch differieren auch die von denselben Beobachtern angeführten Werte der Dichte um mehr denn 1 Proz. voneinander.

Für Toluol fand ich nur die Bestimmungen von Brühl vor.

Da hier die Zweckmässigkeit der Ausdrücke $\frac{n-1}{d}$, $\frac{n^2-1}{d}$, $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$ und $\frac{n^2-1}{n^2+x}\cdot\frac{1}{d}$ geprüft werden soll, so wäre in der schon vorher angeführten Gleichung $R = R_1\frac{100}{p} - R_2\frac{100-p}{p}$ für R_1 einzusetzen $\frac{n-1}{d}$, $\frac{n^2-1}{d}$, $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$ und $\frac{n^2-1}{n^2+x}\cdot\frac{1}{d}$ und entsprechend für R_2 dann $\frac{n_w-1}{d_w}$, $\frac{n^2_w-1}{d_w}$, $\frac{n^2_w-1}{n^2_w+2}\cdot\frac{1}{d}$ und $\frac{n^2_w-1}{n^2_w+x}\cdot\frac{1}{d}$.

Dementsprechend erhalten wir zur Berechnung des spezifischen Brechungsvermögens R des gelösten Körpers folgende vier Gleichungen:

$$\text{I. } R_{\text{I}} = \frac{n-1}{d}\cdot\frac{100}{p} - \frac{n_w-1}{d_w}\cdot\frac{100-p}{p},$$

$$\text{II. } R_{\text{II}} = \frac{n^2-1}{d}\cdot\frac{100}{p} - \frac{n^2_w-1}{d_w}\cdot\frac{100-p}{p},$$

$$\text{III. } R_{\text{III}} = \frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}\cdot\frac{100}{p} - \frac{n^2_w-1}{n^2_w+2}\cdot\frac{1}{d_w}\cdot\frac{100-p}{p}$$

und
$$\text{IV. } R_{\text{IV}} = \frac{n^2-1}{n^2+x}\cdot\frac{1}{d}\cdot\frac{100}{p} - \frac{n^2_w-1}{n^2_w+x}\cdot\frac{1}{d_w}\cdot\frac{100-p}{p}.$$

[1]) Wied. Ann. **69**, 677 (1899).

Nach diesen Formeln, und zwar zunächst nach den drei ersten derselben wurden nun die einzelnen Werte für R berechnet und tabellarisch zusammengestellt. Zuerst folgen in diesen Tabellen alle mit Hilfe der ersten Gleichung für R aus den Beobachtungsergebnissen an den verschiedenen Lösungen berechneten Werte, dann die mit Hilfe der zweiten und die mit Hilfe der dritten Gleichung berechneten Werte. Die Einzelwerte von R für Licht einer Wellenlänge sind in jedem einzelnen Falle zur Berechnung eines Mittelwertes benutzt. Hierbei sind jedoch die sich aus den verdünnteren Lösungen ergebenden Werte nur teilweise berücksichtigt worden.

Von einer Wiedergabe dieser Tabellen muss ich hier absehen und auf die ausführlichere Bearbeitung verweisen; ich stelle hier nur unter R_{I}, R_{II}, R_{III} und R_{IV} die aus den einzelnen Versuchsreihen erhaltenen Mittelwerte zusammen. Des Vergleiches mit den späteren (Tabellen 12 und 13) wegen sind die Werte für R_{II} vorangestellt (S. 436).

Berechnungen der Zahlenwerte für R_{IV} gemäss der Formel:

$$R_{IV} = \frac{n^2-1}{n^2+x} \cdot \frac{1}{d} \cdot \frac{100}{p} - \frac{n_w^2-1}{n_w^2+x} \cdot \frac{1}{d_w} \cdot \frac{100-p}{p}$$

zeigten, dass diese Werte auch nicht besser untereinander übereinstimmen wie die für R_{III} berechneten, wenn man nicht x zu einer Variablen machen will. Um nämlich den numerischen Wert von x zu ermitteln, setzen wir, da das spezifische Brechungsvermögen des Chloralhydrats aus den verschiedenprozentigen Lösungen berechnet gleich bleiben soll, z. B. die beiden Ausdrücke:

$$R_{IV}^{80\%} = \frac{n^2-1}{n^2+x} \cdot \frac{1}{d} \cdot \frac{100}{p} - \frac{n_w^2-1}{n_w^2+x} \cdot \frac{1}{d_w} \cdot \frac{100-p}{p} \quad \text{und}$$

$$R_{IV}^{60\%} = \frac{n_{,}^2-1}{n_{,}^2+x} \cdot \frac{1}{d_{,}} \cdot \frac{100}{p_{,}} - \frac{n_w^2-1}{n_w^2+x} \cdot \frac{1}{d_w} \cdot \frac{100-p_{,}}{p_{,}}$$

einander gleich.

Kombinieren wir nun Lösungen von anderem Prozentgehalt zur Berechnung von x, so erhalten wir auch andere Werte für x. Diese durch Kombination der 80% Lösung mit den Lösungen von $66^2/_3$, 50, $33^1/_3$, 20, 10 und 5% erhaltenen Werte zeigten so beträchtliche Abweichungen voneinander, dass es klar war, es würden sich bei Einführung eines Mittelwertes von x in die zur Berechnung von R dienende Formel für das spezifische Brechungsvermögen des gelösten Chloralhydrats ebensowenig konstante Werte ergeben, wie dies der Fall ist, wenn an Stelle von x die Zahl 2 steht. Daher wurde nur die eine Reihe der R_{IV}-Werte berechnet, für die der Mittelwert in der Tabelle 10 gegeben ist. Für x hatte sich im Mittel der Wert 0·88 ergeben.

10. $R_{20.2^\circ}$.

	R_{II}	R_{I}	R_{III}	R_{IV}
	Lösung in Wasser.			
$R_{H\alpha}$	0·73983	0·29823	0·17778	
R_D	0·74438	0·29981	0·17813	0·24145
$R_{H\beta}$	0·75609	0·30384	0·18009	
	Lösung in Alkohol.			
$R_{H\alpha}$	0·73918	0·29888	0·17601	
R_D	0·74823	0·30057	0·17686	
$R_{H\beta}$	0·75935	0·30452	0·17884	
	Lösung in Toluol.			
$R_{H\alpha}$	0·78265	0·31462	0·18595	
R_D	0·78808	0·31643	0·18666	
$R_{H\beta}$	0·80301	0·32148	0·18917	

11. R_{44°.

	R_{II}	R_{I}	R_{III}	
	Lösung in Wasser.			
$R_{H\alpha}$	0·73634	0·29847	0·17740	
R_D	0·73973	0·29974	0·17818	
$R_{H\beta}$	0·75349	0·30409	0·18041	
	Lösung in Alkohol.			
$R_{H\alpha}$	0·74047	0·29828	0·17541	
R_D	0·74447	0·29989	0·17606	
$R_{H\beta}$	0·75738	0·30367	0·17818	
	Lösung in Toluol.			
$R_{H\alpha}$	0·77964	0·31577	0·18395	
R_D	0·77643	0·31424	0·18448	
$R_{H\beta}$	0·79514	0·32073	0·18724	
$R_{H\gamma}$	0·80006	0·32276	0·18861	

Um die Abhängigkeit der Werte für das spezifische Brechungsvermögen des festen Chloralhydrats von dem Prozentgehalt der untersuchten Lösungen in übersichtlicher Weise darzustellen, sind dieselben in der ausführlicheren Abhandlung zu einem Teil graphisch dargestellt, wobei die Prozentgehalte auf der Abscissen-, die erhaltenen Werte auf der Ordinatenaxe abgetragen wurden. Wie sich dabei zeigte, ist der Verlauf zusammengehöriger R_{H_α}-, R_D- und R_{H_β}-Kurven von den fünfprozentigen Lösungen an ein nahezu völlig gleichartiger. Man kann aus diesen Kurven ferner ersehen, dass dieselben nahezu für die wässerigen und alkoholischen Lösungen zusammenfallen für die Prozentgehalte von 20% bis zu 80%, die Kurve für die Toluollösungen sich den

anderen erst bei einem Prozentgehalt von 40% nähert, um dann allerdings ihnen ebenfalls parallel zu laufen.

Soeben wurden die Mittelwerte R_{I}, R_{II}, R_{III} und R_{IV} für das spezifische Brechungsvermögen des gelösten Chloralhydrats gebracht, wo $R_{I} = \frac{N-1}{d}$, $R_{II} = \frac{N^2-1}{d}$, $R_{III} = \frac{N^2-1}{N^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ und $R_{IV} = \frac{N^2-1}{N^2+0{\cdot}88} \cdot \frac{1}{d}$ zu setzen ist. Die Dichte des festen Chloralhydrats ist nun ebenfalls bestimmt worden, und zwar, wie schon früher ausgeführt worden ist, bei 20·2° zu $d^{20\cdot2} = 1{\cdot}9081$ und bei 44° zu $d^{44} = 1{\cdot}9000$. Daher können aus den vorhergehenden R-Werten die Einzelwerte für das Brechungsverhältnis des gelösten Chloralhydrats berechnet werden. Von vornherein wissen wir, dass diese Werte grosse Abweichungen voneinander zeigen werden, die vollständige Berechnung aller dieser Einzelwerte wurde aber durchgeführt, um die Grösse der Differenzen zahlenmässig festzulegen. Die so für das Brechungsverhältnis N des festen Chloralhydrats erhaltenen Einzelwerte wurden wiederum tabellarisch zusammengestellt. Es seien hier wieder nur die daraus berechneten Mittelwerte in analoger Weise, wie dies bei den R-Werten soeben geschah, wiedergegeben.

Unter N_{II} sind die nach der $\frac{n^2-1}{d}$-Formel, unter N_{I} die nach der $\frac{n-1}{d}$-Formel, unter N_{III} die nach der $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$-Formel und unter N_{IV} die nach der $\frac{n^2-1}{n^2+x} \cdot \frac{1}{d}$-Formel für das Brechungsverhältnis des festen Chloralhydrats erhaltenen Werte aufgeführt.

12. $N_{20.2^\circ}$.

	N_{II}	N_{I}	N_{III}	N_{IV}
		Lösung in Wasser.		
$N_{H\alpha}$	1·55290	1·56906	1·59379	
N_{D}	1·55575	1·57206	1·59521	1·61437
$N_{H\beta}$	1·56291	1·57998	1·60330	
		Lösung in Alkohol.		
$N_{H\alpha}$	1·55705	1·57029	1·58650	
N_{D}	1·56015	1·57352	1·59000	
$N_{H\beta}$	1·56737	1·58106	1·59813	
		Lösung in Toluol.		
$N_{H\alpha}$	1·57901	1·60032	1·62758	
N_{D}	1·58228	1·60378	1·63101	
$N_{H\beta}$	1·59126	1·61337	1·64169	

13. N_{44^0}.

	N_{II}	N_{I}	N_{III}
	Lösung in Wasser.		
$N_{H\alpha}$	1·54889	1·56710	1·59079
N_{D}	1·55096	1·56951	1·59484
$N_{H\beta}$	1·55914	1·57777	1·60216
	Lösung in Alkohol.		
$N_{H\alpha}$	1·55138	1·56673	1·58380
N_{D}	1·55384	1·56979	1·58712
$N_{H\beta}$	1·56172	1·57755	1·59539
	Lösung in Toluol.		
$N_{H\alpha}$	1·56800	1·59087	1·61655
N_{D}	1·56922	1·59125	1·61865
$N_{H\beta}$	1·57887	1·60173	1·63026
$N_{H\gamma}$	1·58404	1·60793	1·63605

Die Untersuchungen am geschmolzenen Chloralhydrat ergaben für dessen Brechungsvermögen bei 44⁰ folgende Werte:

H_α	D	H_β	H_γ
1. Beobachtete Werte:			
1·49053	1·49292	1·49991	1·50531
2. Absolute Werte:			
1·49089	1·49328	1·50028	1·50568

Diese hier gegebenen Werte sind Mittelwerte, die durch Interpolation aus den Resultaten von Beobachtungen, die bei wenig höheren, resp. wenig niedrigeren Temperaturen ausgeführt sind, erhalten wurden.

Das spezifische Gewicht des geschmolzenen Chloralhydrats bei 44⁰ wurde mit Hilfe eines etwa 25 g schweren Senkkörpers aus Kupfer bestimmt und gleich 1·6261 gefunden.

Berechnet man hieraus mit Hilfe der drei bisher angewandten Formeln die Werte für das spezifische Brechungsvermögen des geschmolzenen Chloralhydrats, so erhält man, je nachdem man dazu Formel I, II oder III benutzt, nachstehende Werte:

H_α	D	H_β	H_γ
R_I			
0·30188	0·30335	0·30766	0·31098
R_{II}			
0·75195	0·75634	0·76923	0·77921
R_{III}			
0·17807	0·17881	0·18096	0·18261

Für die Molekularrefraktionen ergeben sich daraus folgende Werte, da M (= Molekulargewicht des Chloralhydrats) gleich 165·38 zu setzen ist:

H_α	D	H_β	H_γ
	$M.R_I$		
49·926	50·168	50·880	51·429
	$M.R_{II}$		
124·36	125·08	127·21	128·87
	$M.R_{III}$		
29·450	29·571	29·927	30·200

Messungen an festem Chloralhydrat wurden mittels eines anderen Apparates von mir aufgenommen. Diese Versuche ergaben bisher Resultate, die ich als definitive nicht geben möchte. Der Einfluss des Wassers, das vom Chloralhydrat leicht aufgenommen wird, konnte nicht völlig eliminiert werden, so dass es mir angebrachter erschien, die Molekularrefraktion des festen Chloralhydrats aus den für H, O, C und Cl hinreichend genau bekannten Atomrefraktionen zu berechnen, und da die Dichte desselben in festem Zustande bei der Untersuchung ermittelt ist, aus der Molekularrefraktion das spezifische Brechungsvermögen und hieraus den Brechungsexponenten des festen Chloralhydrats zu erhalten.

Für die $\frac{n-1}{d}$-Formel finden sich in den Lehrbüchern nur auf die D-Linie bezügliche Angaben über die Atomrefraktionen. Dieselben betragen (nach Ostwald, Allgemeine Chemie, S. 445) für:

C	5·00
H	1·30
O	3·00
Cl	9·79

woraus sich die Molekularrefraktion des festen Chloralhydrats zu 49·27 und dessen spezifische Refraktion zu 0·29792 ergiebt. Für die Brechungsexponenten desselben bei 20·2°, resp. bei 44° erhalten wir demnach 1·56846, resp. 1·56605. Für die $\frac{n^2-1}{d}$-Formel fehlen Angaben über genaue Werte der Atomrefraktionen. Für die $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$-Formel giebt Nernst in seiner theoretischen Chemie nach Conradys[1]) Angaben folgende Atomrefraktionswerte:

---

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 210 (1889).

	H_α	D	H_β
C	2·365	2·501	2·404
H	1·103	1·051	1·139
O	1·506	1·521	1·525
Cl	6·014	5·998	6·190

Aus diesen berechnen sich die Molekularrefraktionswerte $M.R_{III}$ zu:

29·093	29·191	29·845

Hiervon lassen sich für das Brechungsverhältnis des Chloralhydrats die Werte:

	$N_{H\alpha}$	N_D	$N_{H\beta}$
für 20·2°	1·58613	1·58856	1·60485
und für 44°	1·58308	1·58549	1·60168

ableiten.

Die Versuche, das Brechungsverhältnis des festen Chloralhydrats auch direkt zu messen, werde ich wieder aufnehmen und hoffe darauf, dann die Fehlerquellen eliminieren zu können.

Diskussion der erhaltenen Zahlenwerte.

Was das Verhältnis der nach den verschiedenen Formeln für N berechneten Werte zu einander anbetrifft, so ersieht man aus der Zusammenstellung derselben (Tabelle 12 und 13), dass bei allen drei Lösungen stets die nach der Formel I berechneten Werte grösser sind als die nach der $\frac{n^2-1}{d}$-Formel berechneten, die nach der III Formel erhaltenen ein weiteres Wachsen zeigen, und diejenigen nach Formel IV noch grösser sind. Doch sind die Differenzen bei den verschiedenen Lösungen nicht gleich gross. Sie sind am kleinsten bei der Alkohollösung, am grössten bei der Toluollösung, und durchweg bei 44° grösser als bei den entsprechenden Werten für 20·2°. Diese Differenzen wurden berechnet und werden unter $N_I - N_{II}$, resp. $N_{III} - N_{II}$ sowohl die absoluten Werte derselben in nachfolgender Tabelle zusammengestellt, als auch umgerechnet in Prozenten der Werte N_{II} gegeben. Unter N_{II} stehen daher die unter der gleichen Rubrik schon in den vorgehenden Tabellen aufgeführten Werte wiederum (Tab. 14, Seite 441).

Wir sehen hieraus, dass die mit Benutzung der verschiedenen Formeln aus Beobachtungen an ein und derselben Lösung berechneten Werte um etwa 1 bis 3 % ihres Wertes differieren.

Wie liegen die Verhältnisse aber, wenn man die nach derselben Formel aus den Beobachtungen an den verschiedenen Lösungen berechneten Werte miteinander vergleicht? Das zeigt nachfolgende Zusammenstellung, die in erster Rubrik die Werte für N, berechnet aus den

14.

	N_{II}	$N_I - N_{II}$	$N_{III} - N_{II}$	$N_I - N_{II}$ in Proz. von N_{II}	$N_{III} - N_{II}$ in Proz. von N_{II}
			Lösung in Alkohol.		
$T = 20{\cdot}2^\circ$	1·55705	0·01324	0·02945	0·850	1·891
	1·56015	0·01337	0·02985	0·858	1·913
	1·56737	0·01369	0·03076	0·873	1·962
$T = 44^\circ$	1·55138	0·01535	0·03242	0·989	2·090
	1·55384	0·01595	0·03328	1·026	2·142
	1·56172	0·01583	0·03367	1·014	2·156
			Lösung in Wasser.		
$T = 20{\cdot}2^\circ$	1·55290	0·01616	0·04089	1·041	2·633
	1·55575	0·01631	0·03946	1·048	2·536 [1]
	1·56291	0·01707	0·04039	1·092	2·584
$T = 44^\circ$	1·54889	0·01821	0·04190	1·176	2·705
	1·55096	0·01855	0·04388	1·196	2·829
	1·55914	0·01863	0·04302	1·195	2·759
			Lösung in Toluol.		
$T = 20{\cdot}2^\circ$	1·57901	0·02131	0·04857	1·350	3·076
	1·58228	0·02150	0·04873	1·359	3·080
	1·59126	0·02211	0·05043	1·389	3·169
$T = 44^\circ$	1·56800	0·02287	0·04855	1·459	3·096
	1·56922	0·02203	0·04943	1·404	3·150
	1·57887	0·02286	0·05139	1·448	3·255
	1·58404	0·02389	0·05201	1·508	3·283

wässerigen Lösungen, unter W_L, in zweiter und dritter unter $A_L - W_L$, resp. $T_L - W_L$ die Differenzen der aus den alkoholischen, resp. den Toluollösungen gegen die ersten bringt und in zwei weiteren Rubriken diese, umgerechnet in Prozente von den ersten Werten (Tab. 15, S. 442).

Man sieht, dass die aus den wässerigen und den alkoholischen Lösungen berechneten Werte nur um etwa $^2/_{10}$ bis $^3/_{10}\,\%$ differieren, nur bei der $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$-Formel erreicht die Differenz in einigen Fällen beinahe den Wert $^1/_2\,\%$. Die Differenzen der aus den Toluollösungen berechneten Werte gegen die aus den Lösungen in Wasser sind dagegen beträchtlich grösser; sie betragen durchschnittlich $2\,\%$. Auffallenderweise sind fast durchweg (nur beim Toluol finden sich zwei Ausnahmen) die Differenzen bei den Werten für die Temperatur von 44° merklich geringer als bei den Werten für $20{\cdot}2^\circ$.

Während die Differenzen zwischen den Alkohol- und den Wasserwerten bei Anwendung der $\frac{n-1}{d}$-Formel geringer sind als bei Anwendung der $\frac{n^2-1}{d}$-Formel, gilt für die Differenzen zwischen Toluol- und Wasserwerten das Umgekehrte.

[1]) $N_{IV} - N_{II}$: 0·05862; in Proz. von I . . . 3·768.

15.

	W_L	$A_L - W_L$	$T_L - W_L$	$A_L - W_L$ in Proz. von W_L	$T_L - W_L$ in Proz. von W_L
			$\frac{n^2-1}{d}$ - Formel.		
$T = 20{\cdot}2^{\circ}$	1·55290	+ 0·00415	+ 0·02611	+ 0·267	+ 1·681
	1·55575	0·00440	0·02653	0·283	1·705
	1·56291	0·00446	0·02835	0·285	1·814
$T = 44^{\circ}$	1·54889	+ 0·00249	+ 0·01911	+ 0·161	+ 1·234
	1·55096	0·00288	0·01826	0·186	1·177
	1·55914	0·00258	0·01973	0·165	1·265
			$\frac{n-1}{d}$ - Formel.		
$T = 20{\cdot}2^{\circ}$	1·56906	+ 0·00123	+ 0·03126	+ 0·078	+ 1·992
	1·57206	0·00146	0·03172	0·093	2·018
	1·57998	0·00108	0·03339	0·068	2·113
$T = 44^{\circ}$	1·56710	— 0·00037	+ 0·02377	— 0·024	+ 1·517
	1·56951	+ 0·00028	0·02174	+ 0·018	+ 1·385
	1·57777	— 0·00022	0·02396	— 0·014	+ 1·519
			$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ - Formel.		
$T = 20{\cdot}2^{\circ}$	1·59379	— 0·00729	+ 0·03379	— 0·457	+ 2·120
	1·59521	0·00521	0·03580	0·327	2·244
	1·60330	0·00517	0·03839	0·322	2·394
$T = 44^{\circ}$	1·59079	— 0·00699	+ 0·02576	— 0·439	+ 1·619
	1·59484	0·00772	0·02381	0·484	1·493
	1·60216	0·00677	0·02810	0·423	1·754

Analog verhalten sich die Werte, welche man für die Dispersion $N_\beta - N_\alpha$ aus den verschiedenen Lösungen und nach den verschiedenen Formeln erhält, zu einander.

Ferner wurden nach den Mittelwerten für das spezifische Brechungsvermögen die Molekularrefraktionen, also die Produkte aus Molekulargewicht und spezifischem Brechungsvermögen berechnet. Den drei verschiedenen Formeln entsprechend, nach denen das spezifische Brechungsvermögen berechnet wurde, haben wir drei verschiedene Werte für die Molekularrefraktionen. Das Molekulargewicht des Chloralhydrats ist gemäss seiner Konstitution $C_2HCl_3O.H_2O$ gleich 165·38 zu setzen, da

$$\begin{aligned} 2C &= 2 \times 12{\cdot}00 = 24{\cdot}00 \\ 3H &= 3 \times 1{\cdot}01 = 3{\cdot}03 \\ 2O &= 2 \times 16{\cdot}000 = 32{\cdot}00 \\ 3Cl &= 3 \times 35{\cdot}45 = 106{\cdot}35 \end{aligned}$$

sind.

$$(165{\cdot}38)$$

Ein Vergleich der aus gleichen Lösungen nach verschiedenen Formeln erhaltenen Werte ist hier natürlich nicht möglich. Vergleicht man die nach derselben Formel aus den verschiedenen Lösungen erhaltenen Werte, so gilt dasselbe, was früher von den entsprechenden N-Werten gesagt wurde.

16. Molekularrefraktionen.

$T = 20{\cdot}2^{\circ}$.

Lösungsmittel		I	II	III
Wasser	M_{α}	49·321	122·35	29·401
	M_{D}	49·583	123·12	29·459
	M_{β}	50·249	125·04	29·783
Alkohol	M_{α}	49·429	122·25	29·109
	M_{D}	49·708	123·74	29·249
	M_{β}	50·362	125·58	29·577
Toluol	M_{α}	52·032	129·43	30·752
	M_{D}	52·331	130·33	30·870
	M_{β}	53·166	132·80	31·285

$T = 44^{\circ}$.

Lösungsmittel		I	II	III
Wasser	M_{α}	49·361	121·78	29·338
	M_{D}	49·571	122·34	29·467
	M_{β}	50·290	124·61	29·826
Alkohol	M_{α}	49·330	122·46	29·009
	M_{D}	49·596	123·12	29·117
	M_{β}	50·221	125·26	29·467
Toluol	M_{α}	52·222	128·94	30·422
	M_{D}	51·969	128·41	30·509
	M_{β}	53·042	131·50	30·966
	M_{γ}	53·378	132·31	31·192

Früher schon hat Kanonnikoff die Molekularrefraktion des gelösten Chloralhydrats aus wässerigen Lösungen bestimmt. Er erhält für M_{α}, das er allein berechnet, im Mittel 49·02[1]), also einen um 0·30 kleineren Wert bei etwa 1° höherer Temperatur. Seine Beobachtungen wurden an Lösungen von 3·92, 9·08, 11·82, 22·64 und 23·22 Prozent angestellt. Ein direkter Vergleich jener mit meinen Werten ist, abgesehen von dem abweichenden Prozentgehalt auch deshalb nicht gut möglich, weil Kanonnikoff teils bei 20·9°, teils bei 21·3°, resp. 21·7° beobachtete.

Nach dem Vorausgeschickten soll nun Antwort gegeben werden auf drei Fragen. In erster Linie zunächst auf diejenige, ob eine der

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (N. F.) **31/32**, 344 (1885).

drei vornehmlich gebräuchlichen Formeln bezüglich der Anwendung auf Lösungen besonders geeignet erscheint. Sodann darauf, ob die dissociierende oder associierende Wirkung des Lösungsmittels das Brechungsvermögen des gelösten Körpers stark beeinflusst. Endlich darauf, ob ein Lösungsmittel, dessen Brechungsverhältnis dem des gelösten Körpers nahe steht, etwa besonders gute Resultate liefert.

Zu dem Zweck seien hier die aus den Lösungen erhaltenen Molekularrefraktionen, die aus den Beobachtungen am geschmolzenen Chloralhydrat ermittelten und die aus den Atomrefraktionen berechneten zusammengestellt. Hierbei sind die Werte aus den Alkohol- und den Wasserlösungen zu Mittelwerten vereint, da sie nur wenig voneinander abweichen.

$$M \cdot \frac{N-1}{d}.$$

	H_α	D	H_β
Wasserlösung / Alkohollösung	49·36	49·61	50·28
Toluollösung	52·13	52·15	53·10
Flüssiges Chloralhydrat	49·93	50·17	50·88
Aus den Atomrefraktionen	—	49·27	—

$$M \cdot \frac{N^2-1}{d}.$$

	H_α	D	H_β
Wasserlösung / Alkohollösung	122·21	123·08	135·12
Toluollösung	129·18	129·37	132·15
Flüssiges Chloralhydrat	124·36	125·08	127·21

$$M \cdot \frac{N^2-1}{N^2+2} \cdot \frac{1}{d}.$$

	H_α	D	H_β
Wasserlösung / Alkohollösung	29·214	29·323	29·666
Toluollösung	30·587	30·689	31·125
Flüssiges Chloralhydrat	29·450	29·571	29·927
Aus den Atomrefraktionen	29·093	29·191	29·845

Diese Zahlen zeigen, dass die aus den Lösungen in Alkohol und in Wasser erhaltenen Werte weniger von den aus den Atomrefraktionen berechneten abweichen als die am flüssigen Chloralhydrat erhaltenen. In einzelnen Fällen ist die Übereinstimmung sogar gut, wie z. B. wenn man die S. 445 nebeneinander gestellten Werte vergleicht.

Die Werte aus den Toluollösungen sind durchweg beträchtlich grösser als alle übrigen.

29·093 29·30 [1] 29·373 [2] 29·845	berechnet aus den Atom-refraktionen	29·109 [3] 29·323 [4] 29·323 [4] 29·836 [5]	abgeleitet aus den Beobachtungen an Lösungen.

Die Unterschiede der Zahlenwerte sind in den drei Gruppen, wie sie den drei Formeln entsprechen, fast ganz analog. Was daher die erste Frage anbetrifft, so scheint keine der Formeln die anderen bezüglich ihrer Tauglichkeit besonders zu übertreffen. Dasselbe ist auch für die analogen, etwas modifizierten Formeln wahrscheinlich, wie sie von Edwards[6]), Zechini[7]) und anderen aufgestellt sind.

Von einem Einfluss der Dissociation des gelösten Körpers, wie er so häufig zur Erklärung abweichender Resultate angenommen ist, kann man hier schwerlich reden. Wasser ist ein anerkannt stark dissociierendes Lösungsmittel, ob aber eine Dissociation der in Alkohol gelösten Körper stattfindet, gilt noch als zweifelhaft. Wirkt der Alkohol auch dissociierend, so bleibt doch der Dissociationsgrad immerhin äusserst gering. Toluol wirkt nicht dissociierend, eher associierend. Molekulargewichtsbestimmungen in Toluol als Lösungsmittel sollen das später belegen. Jedenfalls steht aber in Bezug auf eine dissociierende, resp. associierende Wirkung das Toluol dem Alkohol viel näher als dieser dem Wasser. Dabei stehen die aus den alkoholischen Lösungen erhaltenen Werte für das Brechungsvermögen des Chloralhydrats denen aus den wässerigen Lösungen sehr nahe, beide aber differieren sehr stark von den Resultaten aus den Toluollösungen. Würde die Wirkung der dissociierenden Kraft des Lösungsmittels sich stark ausprägen, dann müssten die Werte aus Wasser- und Alkohollösungen stark differieren, eine geringe diesbezügliche Einwirkung nachzuweisen aber bleibt schwierig, solange nicht die Formel feststeht, deren Anwendung nahezu fehlerlose Resultate liefert. Vor der Hand ist daher wohl kein Grund vorhanden, abweichende Resultate durch Dissociationsvorgänge zu erklären.

Allerdings sind die vorliegenden Untersuchungen wenig geeignet, den Einfluss einer etwaigen Dissociation des gelösten Körpers zu beweisen. Diese wird sich vornehmlich in verdünnteren Lösungen geltend machen, für solche aber ist die hier erzielte Genauigkeit für bestimmte

[1]) Berechnet nach von Brühl gegebenen Atomrefraktionen.

[2]) Berechnet nach Atomrefraktionen aus Ostwald, Allgem. Chemie, S. 444.

[3]) Mittelwert aus den Alkohollösungen bei 20·2°.

[4]) Mittelwert aus den Alkohol- und Wasserlösungen.

[5]) Mittelwert aus den Wasserlösungen bei 41°.

[6]) Americ. Chem. Journ. **17**, 473 (1895). [7]) Gazz. chim. **25**, 269 (1895).

Schlüsse zu gering. Die beabsichtigten Untersuchungen über die Dissociation oder Nichtdissociation des Chloralhydrats in Toluollösungen sollen auch mehr einen zweiten Punkt aufzuklären suchen, nämlich ob bei einer Lösung von Chloralhydrat in Wasser gewöhnliche elektrolytische Dissociation oder ein Teilungsvorgang besonderer Art vorliegt. So schreibt Biltz[1]):

„Von der elektrolytischen Dissociation ist ein anderer Teilungsvorgang, den gewisse Substanzen erleiden, streng zu unterscheiden, obgleich er der elektrolytischen Dissociation in seinem Einfluss auf die gefundene Molekülgrösse sehr ähnlich ist. Es ist dies die Spaltung, die gewisse chemische Verbindungen, die durch lockere Zusammenlagerung zweier Substanzen entstanden sind, erleiden. Auch das Chloralhydrat ist hierher zu rechnen..... In wässeriger Lösung zeigt es diesen Zerfall (in Chloral und Wasser) nicht, weil durch die reichliche Menge des einen der möglichen Spaltungsprodukte die Dissociation zurückgedrängt wird.“

Von anderer Seite aber wird darauf erwidert, dass dieses Beispiel nicht glücklich gewählt sei. So sagt Vandenberghe[2]): „Pour Biltz la dissociation de l'hydrate de chloral dans l'eau est nulle, parce qu'on opère au sein de l'un des produits de la dissociation. Pour moi la décomposition est nulle parce qu'à cette temperature il n'y a aucune dissociation.“ Er findet auch für andere Lösungsmittel als bewiesen, dass alles Wasser mit dem Chloralhydrat auch in der Lösung verbunden bleibt.

Betreffs der dritten Frage hat schon Brühl bemerkt[3]), dass „nicht ausnahmslos dasjenige Medium das geeignetste zur Ermittelung der wahren Molekularrefraktion und -dispersion eines Körpers sei, welches dem gelösten Körper optisch am nächsten stehe.“ Das wird hier bestätigt. Optisch am nächsten steht dem Chloralhydrat das Toluol, aber gerade aus Lösungen in diesem ergeben sich die abweichendsten Molekularrefraktionen für das feste Chloralhydrat.

Daneben ist das spezielle Ergebnis dieser Arbeit, nachgewiesen zu haben, dass dieser Einfluss des Lösungsmittels sehr gross sein kann, sich z. B. auch noch stark geltend macht für über 20-prozentige Toluollösungen.

Bei den Wasser- und Alkohollösungen differieren die Resultate

[1]) Die Praxis der Molekelgewichtsbestimmung, S. 96. Berlin 1888.
[2]) Bull. de l'Acad. Roy. Belg. Nr. 11, 660 (1899).
[3]) Diese Zeitschr. **21**, 385 (1896).

weniger, hier etwa in demselben Masse, wie bei der Anwendung verschiedener Formeln zur Berechnung des spezifischen Brechungsvermögens.

Bisher hat man fast alle Mühe darauf verwandt, die zweckentsprechendste Formel bei Anwendung eines Lösungsmittels aufzufinden, sei es nun auf empirischem, sei es auf theoretischem Wege. Ein und dasselbe Lösungsmittel kann man aber nur selten anwenden, noch dazu für konzentriertere Lösungen, daher sollte man mehr den Einfluss des Lösungsmittels unter Verwendung möglichst verschiedenartiger studieren. Denselben genau zu ergründen, wird allerdings nicht leicht sein, man kennt eben die Faktoren noch nicht einmal der Zahl nach, welche auf das Brechungsvermögen des gelösten Körpers einwirken.

Der dissociierenden oder associierenden Kraft des Lösungsmittels stärkere Einwirkungen auf das Brechungsvermögen des gelösten Körpers zuzuschreiben, hiermit grössere Abweichungen zu erklären, dürfte schwerlich angängig sein.

Solange es sich daher darum handelt, unter analog zusammengesetzten Körpern etwa herrschende Gesetzmässigkeiten festzustellen, können Bestimmungen über Brechungsexponenten auch von Lösungen derselben in Betracht gezogen werden, wenn diese Körper in den gleichen Lösungsmitteln gelöst waren. Die Berechtigung, so relative Zahlenwerte zu ermitteln, muss voll anerkannt werden. Solche Werte dürfen aber nicht als absolute betrachtet werden.

Weitere Untersuchungen würden sich auf Körper zu richten haben, von denen gleichfalls hoch konzentrierte Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln herstellbar sind. Hiernach erscheint mir unter anderen Körpern Thymol besonders zu diesen Untersuchungen geeignet, dasselbe möchte ich daher mir zur Fortsetzung dieser Untersuchungen gern vorbehalten sehen.

Darmstadt, den 15. April 1901.

Physikal. Institut der Grossherzogl. Technischen Hochschule.

Über die Katalyse des Knallgases durch kolloidales Platin.

Von

Carl Ernst.

(Mit 4 Figuren im Text.)

I. Einleitung.

Schon sehr lange ist eine ziemliche Anzahl von Stoffen bekannt, welche eine beschleunigte Vereinigung der Bestandteile des Knallgases zum Teil bei gewöhnlicher, zum Teil bei höherer Temperatur bewirken. Die erste Beobachtung einer solchen Knallgaskatalyse machte wohl Döbereiner[1]), der nachwies, dass Platinmohr und Palladium die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff mit solcher Heftigkeit hervorrufen, dass die freiwerdende Wärme unter gewöhnlichen Umständen genügt, um das Gasgemisch zum Explodieren zu bringen. Bald darauf folgten die Versuche von Dulong und Thenard[2]), die zu den obigen Stoffen eine Reihe anderer Katalysatoren hinzufügten. So sollen nach Angabe dieser beiden Forscher alle Metalle bei Temperaturen noch unterhalb der Siedetemperatur des Quecksilbers, ferner Glas, Bimsstein, Kohle, Porzellan etc. auf Knallgas katalytisch wirken. Einige Jahre später machte R. Böttger[3]) die interessante Beobachtung, dass etliche Stoffe, z. B. Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Acetylen und Schwefelammonium die Wirksamkeit des Platinmohrs aufheben. Auch Faraday[4]) giebt eine ziemlich eingehende Beschreibung solcher

[1]) Schweigg. Journ. **38**, 321 (1823). — Ostwald, Berührungswirkung. Dekanatsprogramm S. 19 ff. Leipzig 1898.

[2]) Ann. Phys. Chim. **24**, 380 (1823); deutsche Übersetzung: Gilberts Ann. **76**, 81 (1824). — Ostwald, loc. cit. 23.

[3]) Schweigg. Journ. **63**, 372 (1831). — Ostwald, loc. cit. 27.

[4]) Phil. Trans. 1834. — Ostwald, Klassiker **87**.

Hemmungswirkungen bei Platinblechen. Und zwar zeigte er, dass die von manchen Stoffen herrührende Unwirksamkeit der Platinbleche sich leicht beseitigen liess, die von anderen jedoch nicht. Wir werden weiter unten auf diese Erscheinung zurückkommen. In allen bisher angeführten Fällen handelt es sich um die katalytische Wirkung anorganischer Stoffe. Zu ungefähr derselben Zeit, im Jahre 1839, gelang es nun Saussure, denselben Effekt auch durch organische Stoffe (wahrscheinlich Bakterien) zu erreichen. Saussure[1]) zeigte, dass durch zerstossene feuchte Erbsen oder Korn, auch durch die verwesenden Stoffe der Humusschicht die Knallgaskatalyse bewirkt werden kann.

In neuerer Zeit haben dann van't Hoff[2]) und Victor Meyer[3]) mit seinen Schülern das Problem der Knallgasvereinigung vom Standpunkte der chemischen Dynamik wieder aufgenommen. Es gelang ihnen jedoch nicht, den Verlauf der Reaktion klarzulegen wegen des störenden und völlig unkontrollierbaren Einflusses der Gefässwände. Ebenso gelangte Berthelot[4]) zu keinen eindeutigen quantitativen Resultaten. Er konnte jedoch feststellen, dass die Alkalien und Baryumoxyd bei 250—300° eine erhebliche Beschleunigung bewirkten; ebenso sollen Spuren von Mangansalzen wirken. Ein besonderes Interesse gewann die Reaktion durch die Befunde von Gautier und Hélier[5]), dass beim Durchströmen durch erhitzte Porzellanrohre die Vereinigung des Knallgases nur bis zu einem bestimmten von der Temperatur abhängigen, aber ziemlich kleinem Bruchteil vor sich geht, einem Bruchteil, der auch nicht entfernt erreicht wird durch die Dissociation des Wassers bei derselben Temperatur. Die von diesen Forschern angegebenen Grenzwerte konnten bei einer Wiederholung der Versuche unter wesentlich denselben Bedingungen durch Herrn Dr. Bodenstein[6]) nicht bestätigt werden. Herrn Bodenstein gelang es aber bei diesen Untersuchungen zum erstenmal, die Ordnung der in erhitzten Porzellanröhren verlaufenden Reaktion zu bestimmen. Er fand, dass sie dritter Ordnung sei. Auf Anregung von Herrn Prof. Ostwald wurde nun kürzlich von den Herren Dr. Bredig und Müller von Berneck konstatiert, dass auch durch die nach der Methode von Dr. Bredig[7]) hergestellte Platinflüssigkeit das Knallgas zum Ver-

[1]) Mém. Soc. phys. et d'hist. nat. de Genève **8**, 163.
[2]) Études de dynam. chim. 1884, 54.
[3]) Lieb. Ann. **264**, 85; **269**, 49. — Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 622.
[4]) Compt. rend. 1897, 125. 271. — Ann. Chim. Phys. **13**, 30.
[5]) Compt. rend. **122**, 566. — Ann. Phys. Chim. (7) **10**, 521.
[6]) Diese Zeitschr. **29**, 665 ff. (1899).
[7]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, 951.

schwinden gebracht werden kann, und dieselben haben, da ich bereits mit der Knallgasvereinigung bei Gegenwart anderer Katalysatoren beschäftigt war, mir die Bearbeitung dieses Gebietes gütigst überlassen[1]). Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit zwei Fragen: erstens mit der Kinetik der Knallgaskatalyse in Gegenwart von Bredigscher Platinflüssigkeit, zweitens mit dem Einfluss eines Zusatzes hemmender, resp. beschleunigender Stoffe zu dieser Flüssigkeit.

Bevor jedoch auf die Ergebnisse dieser Versuche übergegangen werde, möchte ich einiges über die Darstellungsweise der angewandten Platinflüssigkeit und des Knallgases, sowie über die bei den Versuchen benutzten Apparate etc. mitteilen.

II. Darstellung der Gase.

Das bei den folgenden Versuchen angewandte Knallgas, sowohl „normales", d. h. solches, in welchem das Volumverhältnis von Sauerstoff zu Wasserstoff = 1 : 2 ist, als auch dasjenige, welches einen Überschuss einer der Komponenten enthält, wurde elektrolytisch dargestellt; zuerst aus bis zum Sieden erhitzter verdünnter Schwefelsäure[2]), später, und zwar bei allen hier mitgeteilten Versuchen, mit Ausnahme des Erschöpfungsversuches auf Seite 455, aus $^1/_2$-normaler Kalilauge[3]). Das Kaliumhydroxyd war ein mit Alkohol gereinigtes Präparat von Kahlbaum, welches zur Zerstörung etwa vorhandener organischer Stoffe in einer Schale erhitzt wurde. Die Elektrolysierzellen wurden mir von Herrn Dr. Bodenstein gütigst zur Verfügung gestellt und sind von ihm bereits beschrieben worden[4]). Die Stromstärke betrug im Maximo 2—$2^1/_2$ Ampère, also die Stromdichte im Maximo 0·05 Ampère pro qcm. Etwa mitgerissene Flüssigkeitsteilchen wurden in einer Vorlage von gereinigter Watte, resp. Asbest festgehalten.

Das so dargestellte Knallgas enthielt keine nachweisbaren Mengen

[1]) Alle in der Litteratur angeführten Knallgaskatalysen werden entweder durch feste Körper oder durch kolloidale Lösungen bewirkt. Auch sonst scheint kein Fall bekannt zu sein, in welchem eine reine Gasreaktion durch eine wirklich homogene Flüssigkeit katalytisch beeinflusst wird. Da ein derartiger Fall aber schon dieser exzeptionellen Stellung wegen von einigem Interesse sein dürfte, und da die Untersuchung eines solchen Falles voraussichtlich viel geringere experimentelle Schwierigkeiten bieten würde als die bisher untersuchten, prüfte Verfasser das Verhalten verschiedener Flüssigkeiten sowohl organischer als auch anorganischer nach dieser Richtung, aber bisher mit negativem Resultat.

[2]) V. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. 1881, 751.

[3]) Öttel, Elektrochemische Übungen, S. 5.

[4]) Diese Zeitschr. **29**, 667 (1899).

von Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd, denn selbst nach stundenlangem Durchleiten der gebildeten Gase durch Kaliumjodidlösung liess sich die bekannte Stärkereaktion auf Jod nicht erkennen. Sollte überschüssiger Wasserstoff, resp. Sauerstoff dem „normalen" Knallgas beigegeben werden, so geschah dies nach der sehr bequemen Methode von Bunsen.

Es wurde aus einer Zelle „normales" Knallgas gesammelt und aus einer zweiten, aus welcher die entwickelten Gase getrennt austraten (siehe Fig. 1), mit der ersten parallel geschalteten Wasserstoff, resp. Sauerstoff. Zur Sicherung einer vollständigen Mischung der Gasmengen aus den beiden Zellen wurden sie durch ein gemeinsames dünnes, ca. 30 cm langes Rohr in den Gasometer geleitet. Zum Überfluss war noch ein mit Glasperlen gefülltes weiteres Stück in das Rohr eingeschaltet. Durch Abänderung des Verhältnisses der Widerstände in den zu den einzelnen Zellen führenden Zweigen des Stromes konnte leicht jedes beliebige Mengenverhältnis der Gase hergestellt werden. Die Stromstärke der einzelnen Zweigströme wurde direkt an einem Siemensschen Präzisionsampèremeter auf Milliampère eingestellt. Das Ampèremeter war so eingerichtet, dass es gegen Austausch eines äquivalenten Widerstandes durch eine Wippe beliebig in den einen oder anderen Zweigstrom eingeschaltet werden konnte. Dieses rasche und häufige Umschalten des Ampèremeters war notwendig wegen der ziemlich erheblichen Stromschwankungen.

III. Die Platinflüssigkeit.

Die Platinflüssigkeit wurde nach der von Dr. Bredig[1]) angegebenen Methode dargestellt, indem zwischen den Enden von 1·5 mm starken Platindrähten unter Wasser ein Lichtbogen gebildet wurde. Die dabei benutzte maximale Stromstärke war bei den ersten Präparaten circa 12 Ampère, bei den letzten circa 6 Ampère und die Spannung circa 30 Volt. Es zeigte sich, dass bei der geringeren Stromstärke eine bessere Ausbeute zu erreichen war. Die Operation geschah, indem die Drähte in der freien Hand geführt wurden, so dass erhebliche Schwankungen in der Stromstärke eintraten, und auch in Fällen, wo die maximale Stromstärke dieselbe war, keine zwei der hergestellten Lösungen unter völlig gleichen Bedingungen entstanden waren. Daraus erklärt sich jedenfalls zum Teil, dass, wie aus weiter unten angeführten Tabellen sich ergeben wird, die Wirkungsfähigkeit der Lösungen gleicher

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, 95; Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 514.

Platinkonzentration nur angenähert dieselbe ist. Sie kann bis zu 70% variieren. Ein eingehendes Studium dieser Verhältnisse wurde nicht unternommen und muss einer eigenen Untersuchung überlassen bleiben. Nach den Erfahrungen des Verfassers jedoch waren die bei geringerer Stromstärke hergestellten Lösungen sowohl die haltbareren als auch die wirksameren. Andererseits ist die Reinheit des Wassers, namentlich in Beziehung auf Elektrolyte[1]), von grosser Bedeutung. Das benutzte Wasser wurde daher von Kohlensäure möglichst befreit vermittelst Hindurchleitens eines kohlensäurefreien Luftstromes[2]) und hatte eine Leitfähigkeit von ca. $2{\cdot}5 . 10^{-6}$ recip. Ohm.

Aus folgender Tabelle sieht man deutlich den Einfluss verschiedener Elektrolyte, die 20 Minuten vor Beginn der Messung der Platinflüssigkeit zugefügt waren:

Tabelle 1.

	Volumenabnahme in ccm / Min.	
Elektrolyt	Ohne Elektrolyt	Mit Elektrolyt
$NaOH$	1·55	0·80
$KMnO_4$	1·98	1·52
Na_2CO_3	1·75	1·37
K_2SO_4	1·95	1·35

Es hängt diese Verminderung der Aktivität der Platinlösung mit der bekannten Eigenschaft der Elektrolyte zusammen, die kolloidalen Lösungen und Suspensionen zum Ausflocken zu bringen, mit welcher Zustandsänderung dann eine entsprechende Verminderung der Platinoberfläche verbunden ist. In der That fiel das Platin in obigen mit Elektrolyt versetzten Lösungen nach einiger Zeit in Flocken zu Boden. Selbst durch Aufbewahren in Flaschen aus gewöhnlichem thüringer Glas verlor die Platinflüssigkeit erheblich an Wirksamkeit infolge der grösseren Löslichkeit dieses Glases, so dass weiterhin nur jenenser Kölbchen verwendet wurden. Wie sehr man sich aber auch bemüht, alle Verunreinigungen fernzuhalten, so sind die Lösungen doch immer einer langsamen Änderung unterworfen, d. h. sie streben einem Gleichgewicht zu, das erst erreicht wird durch den Übergang in den nichtkolloidalen Zustand[3]). Die Zeit, in welcher dieser Zustand erreicht wird, hängt natürlich ab von den etwas variierenden Herstellungsbedingungen, der Temperatur, dem zufälligen Elektrolytgehalt etc. Es seien hier einige

[1]) Vergl. Bredig und Müller v. Berneck, Diese Zeitschr. **31**, 267 (1900); Bredig. Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, 953.

[2]) Ostwald, Hand- und Hilfsbuch S. 279.

[3]) Ostwald, Wissenschaftl. Abhandlungen der analyt. Chemie S. 24—26. — van Bemmelen, Zeitschr. f. anorg. Chemie **13**, 233; **18**, 14. — Diese Zeitschr. **23**, 169 (1897).

Tabellen angegeben, welche die allmähliche Veränderung der kolloidalen Platinflüssigkeiten, soweit sie sich in der Abnahme der Aktivität zeigt, veranschaulichen.

Tabelle 2 [1]).

Inhalt des Kolbens: 2 ccm $^1/_{20000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 2 $+ 2H_2 + O_2$.
Temp. 25°, Druck 1 Atm.

	Präparat drei Tage alt, Volumabnahme ccm pro 3 Min.	10 Tage alt	17 Tage alt	23 Tage alt
Versuch 1.	1·42	1·35	1·30	1·23
„ 2.	1·43	1·32	1·29	1·24
„ 3.	1·42	1·21	1·24	1·24
	1·42	1·29	1·28	1·23

Abnahme der Wirkungsfähigkeit in 20 Tagen: = 13%.

Inhalt des Kolbens: 2 ccm $^1/_{15000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 2 $+ 2H_2 + O_2$.
Temp. 25°. Druck: 1 Atm.

	Präparat drei Tage alt, Volumenabnahme ccm pro 3 Min.	10 Tage alt	17 Tage alt	24 Tage alt
Versuch 1.	1·26	1·23	1·19	1·06
„ 2.	1·28	1·20	1·15	1·04
„ 3.	1·27	1·19	1·16	1·01
	1·27	1·21	1·17	1·04

Abnahme der Wirkungsfähigkeit in 21 Tagen: = 18%.

Inhalt des Kolbens: 2 ccm $^1/_{15000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 4 $+ 2H_2 + O_2$.
Temp. 25°. Druck: 1 Atm.

	Präparat drei Tage alt, Volumenabnahme ccm pro 3 Min.	10 Tage alt	17 Tage alt	24 Tage alt
Versuch 1.	1·16	1·11	1·06	1·02
„ 2.	1·14	1·09	1·05	0·98
„ 3.	1·15	1·08	1·06	0·94
	1·15	1·09	1·06	0·98

Abnahme der Wirkungsfähigkeit in 21 Tagen: = 15%.

[1]) Das nähere betreffs der Messmethode etc. bitte ich im Kapitel V nachsehen zu wollen. Die in den Versuchen 1, 2, 3 angeführten Zahlen sind Mittelwerte aus je vier bis fünf Ablesungen. Um ein Bild von den Abweichungen der Einzelwerte zu geben, seien die zu den beiden ersten Kolumnen gehörigen Daten in extenso angeführt:

1.	2.	3.	4.	5.	6.
1·39	1·45	1·45	1·37	1·33	1·19
1·43	1·42	1·41	1·34	1·37	1·20
1·43	1·42	1·43	1·34	1·30	1·20
1·42	1·41	1·40	1·35	1·28	1·25
1·42	1·43	1·42	1·35	1·32	1·21

Inhalt des Kolbens: 2 ccm $^1/_{20000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 3 $+ 2 H_2 + O_2$.
Temp. 25°. Druck: 1 Atm.

	Präparat vier Tage alt, Volumenabnahme ccm pro 3 Min.	10 Tage alt	18 Tage alt	24 Tage alt
Versuch 1.	1·34	1·20	1·15	1·12
„ 2.	1·22	1·24	1·10	1·10
„ 3.	1·35	1·29	1·15	1·08
	1·30	1·24	1·13	1·10

Abnahme der Wirkungsfähigkeit in 20 Tagen: = 15%.

Man ersieht aus diesen Tabellen, dass unter günstigen Umständen die Änderung der Platinlösungen in drei Wochen nur 13—18 % beträgt. Allerdings darf nicht verschwiegen werden, dass in anderen Fällen die Abnahme der Aktivität während derselben Zeit bis zu 50 % beträgt, und dass unter den zu Beginn der Untersuchung dargestellten Lösungen sich einige befanden, die nach drei Wochen anfingen auszuflocken. Da aber in den späteren Untersuchungen immer Nullversuche mit normalem Knallgas gemacht wurden, so war diese langsame Inaktivierung des Platins kein besonders störendes Moment in der Beurteilung des Einflusses der verschiedenen Abänderungen der Versuchsbedingungen. Wo nötig, wie bei der Zusammenstellung in Tabellen 18 und 19, wurden entsprechende Korrektionen angebracht.

Dass durch die Katalyse selbst die kolloidale Platinlösung nicht merklich verändert wird, zeigt folgender Versuch. Es wurden 2·5 ccm *Pt*-Flüssigkeit, deren Konzentration $^1/_{6000}$ g-Atom war, in einem 300 ccm fassenden jenenser Kölbchen 14 Tage mit nächtlichen Unterbrechungen mit Knallgas geschüttelt. Das Kölbchen war einerseits durch einen dickwandigen Gummischlauch mit einem Knallgasreservoir verbunden, andererseits mit einer Gasbürette. Während der Messung wurde das Reservoir durch einen Druckhahn abgesperrt. Um die im Laufe des Versuchs etwa angesammelte Luft aus dem Kölbchen zu entfernen, wurde jeden Morgen vor Beginn des Schüttelns längere Zeit aus dem Reservoir Knallgas durch dasselbe hindurchgeleitet. Während der ganzen Zeit kam also der Inhalt des Kölbchens nie mit der Atmosphäre direkt in Berührung, um so die Gefahr einer zufälligen Verunreinigung des Inhalts auf ein Minimum zu reduzieren. Es wurden im ganzen 10 Liter Knallgas katalysiert. Folgende Tabelle 2a giebt die Geschwindigkeit der Reaktion an den verschiedenen Tagen.

Das geringe Ansteigen der Geschwindigkeit dürfte sich daraus ergeben, dass durch die Verbrennung von 10 Litern Knallgas 7·5 g Wasser gebildet wurden, d. h. die Platinflüssigkeit wurde sehr viel verdünnter

Tabelle 2a.

Zeit in Minuten	Verschwundene Menge des Knallgases in ccm	Geschwindigkeit in ccm / Min.
10	17·8	1·78
20	35·8	1·80
30	54·8	1·90
40	72·4	1·76
50	90·2	1·78
		1·81
	Nach vier Schütteltagen:	
10	17·9	1·79
20	36·4	1·85
30	54·9	1·85
40	73·0	1·81
50	91·7	1·87
		1·84
	Nach acht Schütteltagen:	
10	18·9	1·89
20	37·4	1·85
30	55·3	1·79
40	73·9	1·86
50	93·0	1·91
		1·86
	Nach vierzehn Schütteltagen:	
10	20·2	2·02
20	38·9	1·87
30	58·4	1·95
40	78·1	1·97
50	98·2	2·01
		1·97

und daher die Konzentration des in der Flüssigkeit gelösten Knallgases wohl etwas grösser, woraus sich eine Zunahme der Geschwindigkeit ergeben würde [1]). Andererseits mögen wohl auch im Laufe des Versuches hemmende Stoffe entfernt worden sein.

IV. Produkte der Katalyse.

Dass bei der Berührung von Knallgas mit kolloidaler Platinlösung wirkliche Vereinigung der beiden Bestandteile und nicht etwa lediglich oder auch nur zu einem erheblichen Teile Absorption stattfindet, wurde durch einen Versuch direkt nachgewiesen. Zu dem Zweck wurde ein 1 cm weites graduiertes Rohr, welches an einem Ende zugeschmolzen,

[1]) Vergl. hierzu Seite 465.

am anderen mit einem Glashahn versehen war, zunächst bei einem Druck, der etwas geringer als der Atmosphärendruck war, mit Wasserstoff gefüllt, der Hahn dann unter der Platinflüssigkeit geöffnet und der Stand der eingedrungenen Flüssigkeit notiert. Nach längerem Umschütteln wurde der Hahn abermals geöffnet, und zwar unter Wasser, und die Volumabnahme des Wasserstoffs notiert. Dieselbe Manipulation wurde dann mit Sauerstoff wiederholt. Es ergab sich, dass beide Gase von solchen Flüssigkeitsmengen, wie sie in den vorliegenden Versuchen angewandt wurden, in nur eben merklichem Masse verschluckt werden, ein Resultat, das sich, falls der Absorptionskoëffizient des kolloidalen Platins nicht ausserordertlich viel grösser wäre als der des Platinmohrs, wohl erwarten liesse [1]).

Das gebildete Produkt. — Durch die Untersuchungen von Schönbein [2]), Traube [3]), H. Erlenmeyer [4]), Jorissen [5]), Engler und Wild [6]), Nef [7]), Bach [8]) u. a. wurde nachgewiesen, dass bei langsamen Oxydationen sehr häufig Superoxyde, namentlich Wasserstoffsuperoxyd und Ozon, gebildet werden, im besonderen bei der Oxydation von Palladiumwasserstoff [9]). Ebenso soll nach Angabe von Traube [10]) in der Wasserstoffflamme Wasserstoffsuperoxyd in der Messung leicht zugänglichen Mengen auftreten. Diese Befunde legten eine Untersuchung der Produkte der Platinkatalyse auf Wasserstoffsuperoxyd und Ozon nahe. Es wurde daher die mehrere Stunden lang mit Knallgas geschüttelte kolloidale Flüssigkeit auf H_2O_2 hin untersucht; doch ergab weder die Chromsäurereaktion, noch die mit Uraniumnitrat ein Blaufärbung [11]). Es wird also falls die Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff nicht direkt zu Wasser vor sich geht, das entstehende Wasserstoffsuperoxyd ebenso schnell wieder zersetzt, als es gebildet wird. Auf Ozon lässt sich nur prüfen, nachdem man das Platin entfernt hat, da die bekannten Reaktionen auf Ozon auch von Platinlösung plus Luftsauerstoff hervorgerufen werden, z. B. Bläuen von Guajakharzextrakt.

---

[1]) Vergl. Mond, Ramsay und Shields, Diese Zeitschrift **19**, 25; **25**, 657; **26**, 109; **28**, 368.
[2]) Namentlich Journ. f. prakt. Chemie 1859 ff.
[3]) Gesammelte Abhandl. 1899.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 1959.
[5]) Diese Zeitschr. **22**, 56 (1897).
[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1669.
[7]) Lieb. Ann. **298**, 200.
[8]) Compt. rend. **124**, 951.
[9]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 2421.
[10]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 1895.
[11]) Die von Fairley (Chem. News **62**, 227) angegebene Uraniumnitratreaktion lässt noch 0·05—0·025 mg H_2O_2 in 5 ccm Lösung erkennen, wovon ich mich durch einige Handversuche überzeugen konnte, und dürfte erheblich empfindlicher sein als die mit Chromsäure ausgeführte. Guajakharzextrakt wird von Platinflüssigkeit selbst schon gebläut und lässt sich daher nicht verwenden.

Um das etwa gebildete Ozon nicht zu entfernen, wurde das Platin ausgefroren. Nach dem Schmelzen der Lösung flockt es aus, und die klare Flüssigkeit lässt sich wie gewöhnlich prüfen. Es ergaben sich so aber auch nur negative Resultate.

V. Methode und Apparat.

Zuerst versuchte ich, die Geschwindigkeit dieser Knallgaskatalyse zu messen, indem das Gas in oben zugeschmolzene Glasröhren gefüllt wurde, deren untere offene Enden in Platinflüssigkeit tauchten. Die Geschwindigkeit, mit welcher das Gas unter diesen Umständen verschwindet, ist dann eine Funktion einerseits der Absorptionsgeschwindigkeit des Gases durch das Wasser andererseits der Verbrennungsgeschwindigkeit der gelösten Gase durch das Platin. Nun gelang es aber trotz vieler vergeblicher Versuche fast nie, die Versuchsbedingungen so konstant zu halten, dass die pro Zeiteinheit verschwindende Menge Knallgas während eines Versuchs innerhalb auch nur einigermassen zulässigen Versuchsfehler schwankte; fast immer nahm die Geschwindigkeit sehr unregelmässig ab. Andererseits liegen über Absorptionsgeschwindigkeiten der Gase im Wasser gar keine Daten vor, am wenigsten für die angegebenen Bedingungen, so dass eine Berechnung der beiden oben angeführten Faktoren aus dem Gesamtresultat nicht wohl zu bewerkstelligen war.

Es wurde daher auf Ratschlag von Herrn Professor Ostwald ein anderes Verfahren eingeschlagen, welches den einen Faktor, nämlich die Absorptionsgeschwindigkeit des Knallgases im Wasser, aus den Versuchsdaten verschwinden lässt. Dies lässt sich dadurch erreichen, dass man die Absorptionsgeschwindigkeit des Knallgases im Wasser so steigert im Verhältnis zur Geschwindigkeit der Katalyse, dass die Flüssigkeit immer den gerade vorhandenen Gasdrucken entsprechend praktisch gesättigt ist. Da es sich hier also nur um das Verhältnis der beiden Geschwindigkeiten handelt, so sieht man sofort, dass dieses Ziel durch Änderung der Versuchsbedingungen nach zwei Richtungen hin erreicht werden kann; einmal indem man die Konzentration des Platins und damit die chemische Reaktionsgeschwindigkeit vermindert, zum anderen indem man die Berührungsfläche Gas-Flüssigkeit und damit die Sättigungsgeschwindigkeit möglichst gross macht.

Einige Vorversuche ergaben, dass mit der Verdünnung der Platinflüssigkeit nicht wohl über $^1/_{60000}$-norm. (g-Atom) Platingehalt hinausgegangen werden durfte, da bei geringeren Konzentrationen sich schon stärkere Unregelmässigkeiten geltend machten. Umsomehr war es not-

wendig, eine möglichst grosse und sich fortwährend erneuernde Oberfläche zu gewinnen. Statt der gewöhnlich zu diesem Zwecke benutzten Schüttelapparate wurde nach Angabe von Herrn Prof. Ostwald ein Apparat konstruiert, bei welchem statt der üblichen Hin- und Herbewegung des die Flüssigkeit enthaltenden Gefässes eine Kreisbewegung desselben stattfand. Diese Anordnung hat neben dem Vorzug einer sehr effektiven Oberflächenerneuerung auch den eines sehr ruhigen Ganges. Nebenstehende schematische Skizze möge den Apparat in seiner letzten Form erläutern.

In der Fig. 1 stellt *a* das Reaktionsgefäss dar (um die Figur nicht allzusehr zu überladen ist nur ein Rotierapparat skizziert, in Wirklichkeit waren es deren drei.) Es ist ein jenenser Kolben von 250 ccm Inhalt, in dessen Wandung drei tiefe von der Öffnung zum untersten Teil des Gefässes verlaufende Falten eingedrückt sind (in der Zeichnung sind sie nicht sichtbar). Um die Temperatur des Reaktionsgefässes konstant zu halten, ist es von einem Kupfermantel *b* umgeben, mit einem Zwischenraum von 0·7 cm zwischen Kolben und Kupferhülse. Vier eingekittete Korkstückchen halten beide in einem gleichmässigen Abstande voneinander. Durch diesen Raum wird mittels einer Heinricischen Pumpe ein starker Wasserstrom aus einem Thermostaten in Richtung der Pfeile gesaugt.

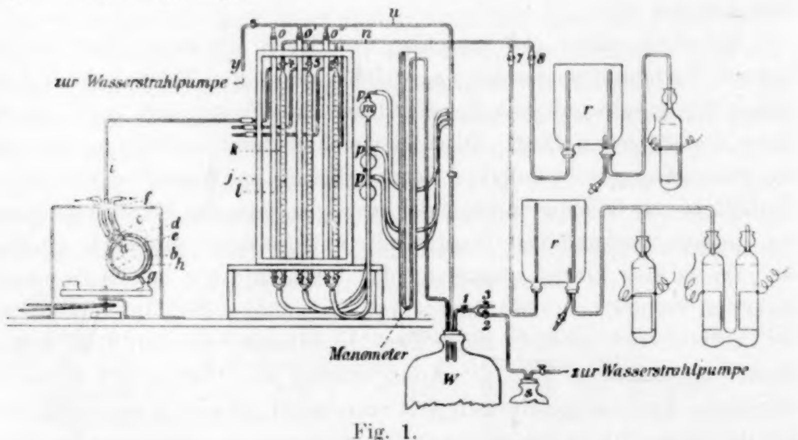


Fig. 1.

Da die Temperatur des Wassers während der Zirkulation nur wenig sank, wurden alle drei Gefässe in Serie verbunden. Durch drei kleine Thermometer, die hinter den Gefässen angebracht waren, konnte der Temperaturfall in der Leitung leicht beobachtet werden. Es zeigte sich, dass er für den ganzen Weg vom Thermostat zur Pumpe nur ca. $^1/_{10}{}^0$

betrug und an den einzelnen Stellen sehr konstant blieb — so konstant, dass, wenn die Apparate ohne Platinflüssigkeit in Gang gesetzt wurden, keine merklichen Schwankungen der Menisken in den Büretten wahrgenommen werden konnten, d. h. innerhalb einer halben Stunde dürfte die Temperatur in den Kolben auf $^1/_{100}$—$^1/_{50}$° konstant bleiben.

Zur bequemen Entfernung der Hülse ist dieselbe in eine obere und untere Hälfte zerlegbar, deren Ränder $1^1/_2$ cm übereinander geschoben werden können. Der luftdichte Verschluss wird dann durch ein straffanliegendes Gummiband erreicht (in der Figur punktiert). Ebenso wird zwischen Hülse und Kolben der luftdichte Verschluss durch einen Gummistopfen *d* bewirkt. Die Wärmestrahlung des Kupfergefässes wird möglichst vermindert durch einen dickwattierten Sack *e*. Gas- und Wasserzuleitungen bestehen aus dickwandigem Gummischlauch und sind alle drei durch eine enganschliessende Öffnung *f* des Gestells geführt. Das Ganze ruht in schräger Stellung auf einem halbkugelförmigen, auf einer Spitze leicht drehbaren Untersatze, der seinerseits wiederum auf einer Rotiermaschine sich befindet. Dadurch, dass man die Axe des Gefässes in eine Richtung mit der Verbindungslinie des Konus *g* und der Öffnung *f* bringt, ist es möglich, den Träger *h* in Rotation zu versetzen, ohne dass eine Torsion der Gummischläuche eintritt. Die Widerstandsfähigkeit der Schläuche wurde noch etwas erhöht durch Drahtspiralen, mit denen die beiden äusseren umgeben wurden. Eine in das innere Gefäss gebrachte kleine Flüssigkeitsmenge breitet sich, sobald die Rotationsgeschwindigkeit genügend gross wird, als ein ungleichmässig dicker, horizontaler Belt in dem weitesten Teil des Kolbens aus und bewegt sich infolge der Zentrifugalkraft sowohl in einem Kreise als auch auf und ab im Verhältnis zum Kolben. Ein kleiner elektrischer Motor brachte die Rotationsgeschwindigkeit leicht auf 200 Umdrehungen pro Minute.

Das Kapillarrohr *i* führt zu der in $^1/_{10}$ ccm geteilten Bürette *k*, deren unterer Teil durch den Boden des Wasserbades *j* geht und vermittelst eines T-Stückes einerseits mit dem Trichter *m*, andererseits mit dem Niveaurohr *l* verbunden ist. Bei *u* führt ein Glasrohr zu den Knallgasreservoirs *r*, *r'*. In *r* war immer normales Knallgas, in *r'* konnte jede gewünschte Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff hergestellt werden. 4, 5, 6, 7, 8 sind Druckhähne, durch welche Gas aus dem einen oder anderen Reservoir in beliebige der Büretten und zugehörigen Kolben geleitet werden konnte.

In der Fig. 1 ist dann noch eine Einrichtung gezeichnet, um bei geringerem als Atmosphärendruck zu arbeiten. Zu dem Zweck werden

alle Teile o, o', o'' und p, p', p'', die sonst mit der Luft direkt in Verbindung standen, mit einem ca. 20 Liter enthaltenden Windkessel w verbunden. Längeres oder kürzeres Spielenlassen der Wasserstrahlpumpe gestattet, einen beliebigen Druck im Ballon herzustellen. Das feinere Einstellen des gewünschten Druckes wurde dadurch ermöglicht, dass der Windkessel vermittelst eines T-Stückes einerseits, mit einer Vorschaltflasche s verbunden war, in welcher der Druck immer niedriger als in w gehalten wurde. Durch Öffnen der Hähne 1 und 2 kann der Druck vermindert, durch Öffnen von 1 und 3 vermehrt werden[1]). Falls bei Atmosphärendruck gearbeitet werden sollte, wurde das Glasrohr bei u abgeschmolzen und die Schläuche bei pp' entfernt. Das Wasserbad bestand aus einem rechteckigen Kasten, dessen Vorderseite eine Scheibe von Spiegelglas war. Die unten vorstehenden Teile der Büretten machten das Anbringen einer Heizflamme etwas unbequem, infolgedessen wurde das Bad nicht auf konstanter Temperatur gehalten. Da es jedoch ziemlich viel Wasser enthielt, änderte sich die Temperatur desselben nur langsam, so dass leicht die entsprechenden Korrektionen am abgelesenen Volum angebracht werden konnten. Dagegen wurde durch einen Rührer dafür gesorgt, dass die Temperatur im Bade überall eine gleichmässige war. Alle Volume sind auf 18° umgerechnet.

Es erübrigt noch zur Vervollständigung der Beschreibung, den Gang der Versuche kurz anzugeben. Zunächst werden die Kolben sorgfältig ausgedämpft und mit einem Wattepfropfen verschlossen. Sie werden dann von unten durch den lose im Halse der Kupferhülse befindlichen Gummistopfen gesteckt, dieser darauf fest eingedrückt. Dann werden die übrigen Teile der Umhüllungen angebracht, der Wattepfropfen entfernt, die Platinflüssigkeit mittels einer Pipette in das Gefäss gebracht und dasselbe durch den Pfropfen c verschlossen. Während nun das Wasser des Thermostaten in Zirkulation versetzt wird, werden durch wiederholtes Evakuieren von j aus und Einströmenlassen von Gas bei 7, resp. 8 die Kolben und Büretten mit Knallgas beschickt. Nachdem die Gefässe darauf zwei bis drei Minuten in Rotation sich befinden, ist der Verlauf der Reaktion derart konstant, dass mit der Messung der Volumabnahme begonnen werden kann.

Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit.

Es war nun zunächst festzustellen, ob es sich erreichen lassen würde, dass die flüssige Phase durch die oben beschriebene Methode

[1]) Diese bequeme Einrichtung ist nach dem Vorgange des Herrn Dr. v. Zawidzki getroffen. Inzwischen in Dieser Zeitschr. **35**, 137 (1900) veröffentlicht.

wirklich von den beiden Gasen, Wasserstoff und Sauerstoff, gemäss deren Partialdruck gesättigt werden konnte. Auf zwei sich ergänzenden Wegen lässt sich dieser Frage experimentell näher kommen. Einerseits wird, falls die Sättigung der flüssigen Phase nicht fast vollständig erreicht ist, durch eine Steigerung der Rotationsgeschwindigkeit des Apparates, d. h. durch eine schnellere Erneuerung der Oberfläche Gas-Flüssigkeit, die Absorption und damit die Reaktion selbst beschleunigt.

In den folgenden Tabellen seien die Ergebnisse dieser Untersuchung mitgeteilt. Tabelle 3 giebt die Daten für konzentrierte $^1/_{5000}$-norm., Tabelle 4 für verdünnte $^1/_{20000}$-norm. Platinlösung. Die später angewandten Platinlösungen wurden alle derart verdünnt, dass ihre Aktivität nicht grösser war als die in der Tabelle 3 und mit Ausnahme der auf S. 469 angeführten nicht geringer als in Tabelle 4.

Tabelle 3.

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{5000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 1 $+ 2H_2 + O_2$.
Temp. 25°. Druck: 1 Atm.

Zahl der Umdrehgn. pro Min.	Volumenabnahme ccm pro 2 Min.						
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel
60	1·49	1·37	1·45	1·44	1·45	1·46	1·45
80	2·44	2·27	2·38	2·44	2·42	2·41	2·39
100	2·80	2·66	2·79	2·80	2·77	2·60	2·73
120	2·81	2·58	2·77	2·80	2·78	2·57	2·788 ± 0·049[1])
160	2·82	2·58	2·75	2·79	2·79	2·60	2·722 ± 0·042
190	2·83	2·56	2·78				2·72

Tabelle 4.

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{20000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 2 $+ 2H_2 + O_2$.
Temp. 25°. Druck: 1 Atm.

	Volumenabnahme ccm pro 6 Min.						
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel
60	0·98	0·97	0·89	0·89	0·81	0·92	0·91
80	1·32	1·26	1·22	1·28	1·21	1·32	1·27
100	1·36	1·34	1·22	1·32	1·23	1·34	1·302 ± 0·028
120	1·39	1·32	1·21	1·34	1·20	1·36	1·303 ± 0·032
160	1·35	1·32	1·21	1·34	1·22	1·35	1·298 ± 0·027

Wie man sieht, ist schon bei 100 Umdrehungen pro Minute ein stationärer Zustand eingetreten, und zwar stellt er sich, wie zu erwarten, bei der verdünnteren Platinflüssigkeit etwas früher ein als bei den konzentrierteren. Dass die Differenz in den Umdrehungszahlen, bei welchen in den beiden extremen Fällen der Platinkonzentration die Sättigung eintritt, so gering ist, liegt an den geometrischen Verhältnissen der

[1]) Die in den Tabellen angegebenen Fehler sind mittlere Fehler der Mittelwerte.

Schüttelgefässe. Bringt man eine gefärbte Lösung in den Kolben und rotiert ohne Kupferhülse, so lässt sich leicht verfolgen, dass die Ausbreitung der Flüssigkeit in dem Gebiet von 70—90 Touren pro Minute eben sehr rasch zunimmt mit einer Erhöhung der Tourenzahl. Von ungefähr 90—100 Touren pro Minute an dürfte die Ausdehnung der Schicht konstant bleiben und nur die Erneuerung der Oberfläche noch beschleunigt werden. In den folgenden Versuchen wurde der Sicherheit halber eine Tourenzahl von wenigstens 160 pro Minute eingehalten.

VI. Einfluss der Platinkonzentration auf den Reaktionsverlauf

Der zweite Weg, um festzustellen, ob sich bei genügend geschwinder Rotation die flüssige Phase mit den Gasen praktisch sättigt, ist der, dass man verschieden konzentrierte Platinflüssigkeiten anwendet, und zwar, indem man einerseits bei konstanter Platinmenge das Flüssigkeitsvolum variiert, andererseits bei konstanter Flüssigkeitsmenge den Platingehalt ändert. Die Tabellen 5—8 geben die Resultate nach der ersten Methode, Tabelle 9 nach der zweiten. Wie früher sind wieder unter 1—6 die Mittelwerte aus 4—5 Ablesungen angeführt.

Tabelle 5.

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{8000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 3 $+ 2H_2 + O_2$.
Temp. 25°. Druck: 1 Atm.
Volumenabnahme ccm pro Min.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel
2·50	2·44	2·30	2·43	2·39	2·46	2·420 ± 0·028

Zu den in den Gefässen befindlichen 2 ccm Platinflüssigkeit wurden nun je 2 ccm Wasser hinzugefügt. Nach neuem Beschicken mit Knallgas ergaben sich folgende Zahlen:

2·51	2·38	2·39	2·45	2·42	2·38	2·422 ± 0·021

Wie oben, wurde die Flüssigkeit wieder verdoppelt durch Hinzufügen von 4 ccm Wasser:

2·58	2·41	2·39	2·35	2·47	2·39	2·431 ± 0·034

Tabelle 6.

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{20000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 4 $+ 2H_2 + O_2$.
Temp. 25°. Druck: 1 Atm.
Volumenabnahme ccm pro 6 Min.

1.	2.	3	4.	5.	6.	Mittel
1·20	1·24	1·29	1·21	1·20	1·25	1·031 ± 0·015
Wie oben nach Hinzufügen von 2 ccm Wasser:						
1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel
1·25	1·19	1·33	1·29	1·22	1·19	1·245 ± 0·024
Wie oben nach Hinzufügen von weiteren 4 ccm Wasser:						
2·19	1·20	1·30	1·23	1·28	1·22	1·137 ± 1·018 1·238

Tabelle 7.

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{8500}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 5 $+ 2H_2 + O_2$.
Temp. 25°. Druck: 1 Atm.

Volumenabnahme ccm pro 3 Min.:

1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel
2·71	2·90	2·52	2·83	2·76		2·744
Wie oben nach Hinzufügen von 2 ccm Wasser:						
2·77	2·81	2·54	2·65	2·73		2·700
Wie oben nach Hinzufügen von weiteren 4 ccm Wasser:						
2·80	2·75	2·69	2·78	2·64		1·732 ± 0·029
						2·725

Tabelle 8.

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{26000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 6 $+ 2H_2 + O_2$.
Temp. 25°. Druck: 1 Atm.

Volumenabnahme ccm pro 6 Min.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel
1·41	1·48	1·37	1·38	1·44	1·45	1·422 ± 0·018
Wie oben nach Hinzufügen von 2 ccm Wasser:						
1·44	1·50	1·39	1·43	1·49	1·43	1·447 ± 0·017
Wie oben nach Hinzufügen von weiteren 4 ccm Wasser:						
1·51	1·39	1·43	1·49	1·45	1·37	1·437 ± 0·022
						1·435

Tabelle 9.

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{8000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 3 $+ 2H_2 + O_2$.
Temp. 25°. Druck: 1 Atm.

Volumabnahme ccm pro 3 Min.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel
2·44	2·58	2·60	2·50	2·44	2·47	
7.	8.	9.	10.	11.	12.	
2·38	2·55	2·54	2·53	2·45	2·46	2·495 ± 0·019

Darauf wurde von demselben Präparat eine halb so konzentrierte Lösung genommen:

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{16000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 3 $+ 2H_2 + O_2$.
Volumenabnahme ccm pro 3 Min.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel
1·32	1·23	1·25	1·31	1·18	1·25	
7.	8.	9.	10.	11.		
1·29	1·26	1·28	1·21	1·24		1·256 ± 0·013

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{32000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 3 $+ 2H_2 + O_2$.
Volumenabnahme ccm pro 6 Min.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	
1·38	1·31	1·27	1·34	1·39	1·26	
7.	8.	9.	10.	11.	12.	
1·37	1·40	1·31	1·35	1·34	1·29	1·336 ± 0·013

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{64000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 3 $+ 2H_2 + O_2$.
Volumenabnahme ccm pro 12 Min.

1.	2.	3.	4.	5.	
1·19	1·25	1·22	1·27	1·19	
6.	7.	8.	9.	10.	
1·09	1·32	1·17	1·25	1·22	1·227 ± 0·020

Verhältnis der Platinkonzentration:	1 : 0·5	0·25	0·125
„ „ Reaktionsgeschwindigkeit:	1 : 0·503	0·268	0·123

Aus den Tabellen 5—8 geht hervor, dass bei konstantem absoluten Platingehalt auch nach vierfacher Verdünnung die Volumabnahme der Gase dieselbe bleibt wie bei den Versuchen mit konzentrierteren Lösungen. Wenn auch zugegeben werden muss, dass die Oberfläche durch diese Vermehrung der Wassermenge nicht etwa auch nur angenähert vervierfacht wird, so wird dieselbe doch so erheblich vergrössert, dass eine grössere Sättigung der Flüssigkeit eintreten würde, falls man sich nicht schon ziemlich nahe am Gleichgewicht zwischen Gas und Flüssigkeit befände. Denn die andere Möglichkeit, dass die Wirkungsfähigkeit des Platins selbst eine Funktion der Konzentration ist, was an und für sich nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen ist, und durch ihre Abnahme die Geschwindigkeitszunahme infolge der grösseren Gaskonzentration in der flüssigen Phase gerade kompensierte, dürfte durch die Ergebnisse der Tabelle 9 widerlegt werden. Denn aus dieser Tabelle geht hervor, dass bei konstanter Flüssigkeitsmenge die Volumabnahme der Gase direkt proportional der Platinkonzentration ist.

Dass in beiden Fällen gerade Kompensation eintritt, lässt sich nicht quantitativ reimen. Die Ergebnisse dieses Abschnittes lassen sich also dahin zusammenfassen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Katalyse für ein und dasselbe Platinpräparat der absoluten Platinmenge direkt proportional ist.

Ferner geben uns die Resultate in Verbindung mit denen des vorigen Kapitels Gewähr, dass die Methode zur Genüge leistet, was in Beziehung auf den Sättigungsgrad der Flüssigkeit von ihr verlangt worden ist.

VII. Kinetik der Knallgaskatalyse.

Obgleich die Reaktion unzweifelhaft so gut wie vollständig in der der flüssigen Phase vor sich geht[1]), und das Konzentrationsverhältnis der Gase in der Gas- und flüssigen Phase verschieden ist, so lassen

[1]) Vergl. die Daten des vorigen Kapitels.

sich doch in die Rechnung einfach die Konzentrationen der Gasphase einführen. Denn das chemische Potential von Gasen ist deren Konzentration, d. h. deren Partialdruck direkt proportional, andererseits ist die Konzentration der aufgelösten Gase nach dem Henryschen Gesetz dem Partialdruck direkt proportional, so lassen sich gemäss dem Gesetz von der Vertretbarkeit koëxistierender Phasen in die abzuleitenden Formeln einfach die entsprechenden Konzentrationen der Gasphase setzen[1]).

Es lassen sich wieder nach zwei Methoden Versuche anstellen, die über die Kinetik der Reaktion näheren Aufschluss geben: einmal indem man bei konstantem Verhältnis der Konzentrationen von Wasserstoff und Sauerstoff den Gesamtdruck variiert, andererseits indem man bei konstantem Gesamtdruck das Verhältnis der Partialkonzentrationen ändert. Eine leicht ausführbare Abänderung der ersten Methode besteht noch darin, dass man, statt den Gesamtdruck zu vermindern, die Konzentration der reagierenden Gase in gleichem Masse verringert durch Verdünnen mit einem indifferenten Gase. Ich habe zu dem Zweck den Stickstoff der Atmosphäre benutzt. Folgende Tabellen enthalten die gefundenen Daten:

Tabelle 10.

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{15000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 2 $+ 2H_2 + O_2$.
Temp. 25°. Druck: 1 Atm. = 758 mm.

Volumenabnahme ccm pro 3 Min.

1.	2.	3.	Mittel
1·22	1·17	1·20	1·197
Druck: 379 mm.			
1·26	1·19	1·24	1·230
Druck: 190 mm.			
1·28	1·25	1·34	1·290
Druck: 758 mm.			
1·19	1·20	1·23	1·207
Druck: 379 mm.			
1·24	1·21	1·25	1·233
Druck: 190 mm.			
1·29	1·28	1·30	1·290
Druck: 758 mm.			
1·17	1·19	1·26	1·207

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2², 155 ff.

Tabelle 11.

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{12000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 7 $+ 2H_2 + O_2$.
Temp. 25°. Druck: 743 mm.

Volumenabnahme ccm pro 3 Min.:

1.	2.	3.	4.	Mittel
1·76	1·57	1·65	1·63	1·652
		Druck: 372 mm.		
1·80	1·61	1·68	1·69	1·695
		Druck: 186 mm.		
1·75	1·59	1·73	1·75	1·705
		Druck: 743 mm.		
1·69	1·54	1·69	1·60	1·630
		Druck: 372 mm.		
1·75	1·62	1·73	1·63	1·682
		Druck: 186 mm.		
1·84	1·67	1·65	1·67	1·707
		Druck: 743 mm.		
1·70	1·61	1·58	1·59	1·620

Man sieht aus Tabelle 10 und 11, dass die Volumabnahme pro Zeiteinheit unabhängig ist vom Druck des Knallgases. Da nun der Gasdruck und die in einem bestimmten Volum enthaltene Menge des Gases direkt proportional sind, so folgt daraus, dass die pro Zeiteinheit umgesetzte Menge des Gases (z. B. in Molen gerechnet) dem Druck und damit auch der Konzentration des Gases direkt proportional sein muss. Es sind dies dieselben Verhältnisse, welche wir bei dem Henryschen Absorptionsgesetze finden. Auch die z. B. in Alkohol gemäss dem Henryschen Gesetz absorbierten Volume von Gasen sind ganz unabhängig von dem Gasdruck, bei welchem das Experiment zufällig ausgeführt werden mag, oder, was dasselbe sagt, die absorbierte Menge ist direkt proportional dem Druck oder der Konzentration des Gases. Da wir aber unter sonst gleichen Bedingungen die Geschwindigkeit einer solchen Absorption der absorbierbaren Menge direkt proportional setzen dürfen (nach der ganz allgemeinen Regel, dass ein Vorgang um so schneller verläuft, je weiter man vom Gleichgewicht entfernt ist), so folgt, dass für Absorptionen, die dem Henryschen Gesetze gemäss verlaufen, genau dasselbe gilt, was wir in Tabelle 10 und 11 experimentell für die Knallgaskatalyse gefunden haben: dass das pro Zeiteinheit verschwindende Gasvolum unabhängig ist vom jeweiligen Druck. Diese äussere Analogie giebt zu der Vermutung Veranlassung, dass wir es bei der fraglichen Katalyse mit einem Vorgange zu thun haben, dessen messbarer Teil ebenfalls eine Absorption ist — eine Absorption des

Knallgases durch das Platin. Wir werden später weitere Stützen für diese Annahme finden.

Ferner wurden einige Versuche gemacht mit Gemischen von Knallgas und Stickstoff, und zwar mit Gemischen, einmal von 2 Vol. Knallgas + 1 Vol. Stickstoff, zum anderen von 1 Vol. Knallgas und 1 Vol. Stickstoff. Die Mischungen wurden dargestellt, indem zu reiner, durch Asbest filtrierter Luft die entsprechenden Mengen Sauerstoff und Wasserstoff zugefügt wurden. In Tabelle 12 sind die Resultate zusammengestellt. Die Volume sind ohne weitere Korrektion auf 18° umgerechnet.

Tabelle 12.

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{16000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 3.

Temp. 25°. Druck: 1 Atm.

Reines Knallgas.

Volumenabnahme ccm pro 3 Min.

1.	2.	3.	4.	5.	Mittel
1·17	1·15	1·18	1·11	1·14	1·150 $\pm$ 0·011
Dieselben Lösungen + $^2/_3$ Vol. $(2H_2 + O_2)$ + $^1/_3$ Vol. *N*. Volumenabnahme ccm pro 6 Min.					
1·48	1·45	1·54	1·39	1·50	1·472 $\pm$ 0·025
Dieselben Lösungen + $^1/_2$ Vol. $(2H_2 + O_2)$ + $^1/_2$ *KCN*. Volumenabnahme ccm pro 6 Min.					
1·04	0·99	0·95	1·04	1·09	1·022 $\pm$ 0·0255

Auch aus dieser Tabelle ergiebt sich, dass die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit fast genau proportional der Abnahme der Konzentration des Knallgases ist. Denn wir haben:

Verhältnis der Gaskonzentration: = 1 : 0·666 : 0·5 = 2·30 : 1·533 : 1·150

„ „ Geschwindigkeit: = 2·30 : 1·472 : 1·022

Man überzeugt sich leicht, dass die kleine Verschiebung der Knallgaskonzentration im Laufe der Messung unter den gegebenen Umständen keinen grösseren Fehler bedingt, als der Messung schon ohnehin anhaftet. Nehmen wir den extremsten Fall. Die Anfangskonzentration des Knallgases sei 0·5. Da der Kolben 250 ccm fasst, sind darin zu Beginn also 125 ccm Knallgas enthalten. Am Ende der Messung sollen 5 ccm Knallgas verbraucht sein, dann werden an deren Stelle 5 ccm des Gemisches aus der Bürette nachgeströmt sein, deren Gehalt an Knallgas gleich $^1/_2 . 5$ ccm ist. Es wird daher zum Schluss die Konzentration des Knallgases im Kolben $\frac{125 - (5 - ^1/_2 . 5)}{250}$ sein. Also das Verhältnis zu Anfang und zu Ende $= \frac{125}{250} : \frac{122·5}{250}$ · Daraus ergiebt sich, eine Abnahme der

Konzentration und damit auch der Reaktionsgeschwindigkeit von nur 2 %. Dies ist aber der grösste Fehler, der auf diese Weise in obiger Tabelle bewirkt werden kann, fast immer ist er viel kleiner, so dass dessen Berücksichtigung neben den anderen Unzulänglichkeiten nicht notwendig sein dürfte.

Nimmt man andere als der Gleichung $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ entsprechende Verhältnisse von Wasserstoff und Sauerstoff, so ändert sich auch dieses Verhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff etwas während der Reaktion und in dem Masse auch die Reaktionsgeschwindigkeit selbst. Es wird sich später, Tabelle 18 und 19, zeigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit am grössten ist, wenn Sauerstoff und Wasserstoff in dem der Formel H_2O entsprechenden Verhältnis gemischt sind, und dass das im Überschuss vorhandene Gas in erster Annäherung einfach als Verdünnungsmittel wirkt. Dementsprechend wurde bei den Versuchen mit nicht äquivalenten Mengen von Sauerstoff und Wasserstoff an den abgelesenen Daten eine entsprechende Korrektion angebracht. Die Berechnung dieser Korrektion geschieht folgendermassen:

Es sei $\frac{x}{250}$ die Anfangskonzentration des „reinen" Knallgases, a die zu einer bestimmten Zeit verbrauchten ccm Knallgas, $a \cdot \frac{x}{250}$ die zugeführten ccm Knallgas, so ist die Konzentration des Knallgases zu derselben Zeit $\frac{x - \left(a - a \cdot \frac{x}{250}\right)}{250}$. Wir haben also:

$$\frac{x - \left(a - a \cdot \frac{x}{250}\right)}{250} : \frac{x}{250} = \text{gefund. Geschwindigk. : Korr.-Geschwindigk.}$$

Es ist bei diesen kleinen Korrektionen durchaus zulässig, mit Differenzen statt mit Differentialen zu rechnen. Ein Beispiel wird die Rechenweise erläutern.

Vor Beginn der Messung waren 1·5 ccm Knallgas katalysiert. Die beobachteten Volumabnahmen waren:

Zeitintervall	Beobachtete Geschwindigkeit	Verbrauchtes Volum am Ende des Zeitintervalls	Verbrauchtes mittleres Knallgasvolum für die einzelnen Zeitintervalle
1	1·08		2·04
		1·5 + 1·08	
2	1·10		3·13
		1·5 + 2·18	
3	1·09		4·23
		1·5 + 3·27	
4	1·08		5·31
		1·5 + 4·35	

Das Volum des Reaktionskolbens ist 250 ccm. Das Gasgemisch war 8 Vol. H_2 + 1 Vol. O_2 = 3 Vol. $(2H_2 + O_2)$ + 6 Vol. H_2. Zu Anfang waren also im Kolben 83·33 ccm Knallgas. Nachdem die Hälfte des ersten Zeitintervalls verstrichen, waren 2·04 ccm Knallgas verschwunden. Statt deren waren ebenso viele ccm des Gemisches in den Kolben eingetreten, deren Gehalt an Knallgas aber nur $^1/_3$. 2·04 ccm war. Also war die derzeitige Knallgaskonzentration:

$$\frac{83{\cdot}33 - (2{\cdot}04 - {}^1/_3 \,.\, 2{\cdot}04)}{250}.$$

Aus obiger Formel ergiebt sich also die korrigierte Geschwindigkeit für das erste Intervall:

$$\frac{83{\cdot}33 \,.\, 1{\cdot}08}{83{\cdot}33 - (2{\cdot}04 - {}^1/_3 \,.\, 2{\cdot}04)} = 1{\cdot}098.$$

Tabelle 13.

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{15000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 10 + 4 H_2 + O_2.
Temp. 25°. Druck 755 mm.
Volumabnahme ccm pro 3 Min.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel
1·01	1·10	1·07	1·02	1·11	1·05	1·060 ± 0·017
			Druck 372 mm.			
1·08	1·10	1·10	1·00	1·08	1,02	1·063 ± 0·018
			Druck 252 mm.			
1·04	1·08	1·09	1·04	1·06	1·04	1·058 ± 0·009
			Druck 755 mm.			
1·07	1·02	1·04	1·07	1·05	1·08	1·055 ± 0·009

Tabelle 14.

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{15000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 10 + 8 H_2 + O_2.
Temp. 25°. Druck 753 mm.
Volumabnahme ccm pro 6 Min.

1.	2.	3.	4.	5.	Mittel
1·18	1·28	1·16	1·20	1·30	1·224 ± 0·028
			Druck 376 mm.		
1·14	1·20	1·15	1·16	1·30	1·190 ± 0·021
			Druck 251 mm.		
1·12	1·18	1·12	1·19	1·26	1·176 ± 0·026

Tabelle 15.

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{15000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 10 + 2 H_2 + 5 H_2.
Temp. 25°. Druck 750 mm.
Volumabnahme ccm pro 6 Min.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel
1·48	1·36	1·43	1·40	1·38	1·37	1·403

Druck 375 mm.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel
1·43	1·31	1·45	1·35	1·36	1·32	1·370
			Druck 250 mm.			
1·40	1·27	1·47	1·35	1·31	1·28	1·347
			Druck 750 mm.			
1·46	1·41	1·40	1·32	1·34	1·41	1·390

Tabelle 16.

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{10000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 8 $+ 2\,H_2 + 5\,O_2$.
Temp. 25°. Druck 745 mm.

Volumabnahme ccm pro 3 Min.

1.	2.	3.	4.	5.	Mittel
1·01	0·97	0·98	1·02	0·96	1·028
			Druck 248 mm.		
0·98	0·95	0·94	1·03	0·95	0·970
			Druck 745 mm.		
1·05	1·03	0·91	1·08	0·92	0·998

Tabelle 17.

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{10000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 8 $+ 2\,H_2 + 3\,O_2$.
Temp. 25°. Druck 754 mm.

Volumabnahme ccm pro 3 Min.

1.	2.	3.	4.	5.	Mittel
1·40	1·43	1·38	1·36	1·44	1·402
			Druck 377 mm.		
1·43	1·39	1·38	1·34	1·42	1·352
			Druck 251 mm.		
1·41	1·37	1·35	1·34	1·44	1·382
			Druck 754 mm.		
1·35	1·45	1·41	1·39	1·40	1·400

Man sieht aus den Tabellen 10—17, dass $\frac{dx}{dt}$ innerhalb der Versuchsfehler dem Gesamtdruck proportional ist, und man wäre geneigt, die Reaktion als eine solche erster Ordnung anzusprechen.

Ein ganz anderes Resultat ergiebt sich jedoch nach der zweiten Methode, d. i. wenn man bei konstantem Gesamtdruck das Verhältnis der Partialdrucke variiert. Der Übersichtlichkeit halber sind die nach dieser Richtung weiter unternommenen Versuche in zwei Tabellen zusammengestellt, die hier mitgeteilt seien. Sämtliche Versuche der Tabelle 18 wurden mit demselben Platinpräparat ausgeführt, und zwar für jedes Konzentrationsverhältnis von Wasserstoff und Sauerstoff in

sechs bis zwölf in den aus früheren Tabellen ersichtlichen Grenzen der Übereinstimmung. Dasselbe gilt für Tabelle 19.

Tabelle 18.

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{15000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 11.

Temp. 25°. Druck 1 Atm.

Volumverhältnisse der Gase		Δv pro 3 Min.	K_2	K_1	K_3
$8 H_2$	$1 O_2$	0·511	0·195	0·172	0·652
4·865	„	0·879	0·169	0·135	0·582
4	„	0·945	0·169	0·135	0·635
3·244	„	1·095	0·126	0·164	0·645
2	„	1·500	0·149	0·099	0·666
1	„	1·142	0·141	0·110	0·671
0·8104	„	1·040	0·238	0·106	0·508
0·666	„	0·840	0·286	0·097	0·713
0·5454	„	0·708	0·323	0·114	0·601
0·4292	„	0·571	0·364	0·111	0·787

Tabelle 19.

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{30000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 11.

Temp. 25°. Druck 1 Atm.

Volumverhältnisse der Gase		Δv pro 6 Min.	K_1	K_2	K_3
$6 H_2$	$1 O_2$	0·706	0·173	0·149	0·607
4	1	0·871	0·184	0·147	0·547
2	1	1·540	0·144	0·096	0·649
1	1	1·090	0·229	0·115	0·688
2	3	0·955	0·252	0·101	0·628
2	5	0·607	0·202	0·096	0·706

$$K_1 = C_{O_2} C_{H_2} \cdot \frac{1}{\frac{\Delta v}{\Delta t}} \cdot 24. \qquad K_2 = C_{O_2} C^2_{H_2} \cdot \frac{1}{\frac{\Delta v}{\Delta t}} \cdot (24)^2.$$

$$K_3 = C_{(2 H_2 + O_2)} \cdot \frac{1}{\frac{\Delta v}{\Delta t}} \cdot$$

Unter K_1 sind die nach dem Schema der zweiten Ordnung berechneten Konstanten angegeben, deren Gang zu evident ist, als dass man annehmen könnte, dass die fragliche Reaktion nach diesem Typus verliefe. Unter K_2 sind die Konstanten verzeichnet, welche unter der Annahme berechnet sind, dass der Vorgang dritter Ordnung ist. Es zeigen dieselben allerdings Unterschiede bis zu 60%, doch ist ein Gang der Zahlen viel weniger deutlich als in denen unter K_1, obgleich ein Anwachsen derselben bei grösserem Wasserstoffgehalt nicht zu verkennen ist. Man würde nun vielleicht diese Abweichungen den vor-

handenen Versuchsfehlern und Störungen zuschieben und den Reaktionsverlauf im ganzen als einen dritter Ordnung bezeichnen, wenn dies nicht mit den Ergebnissen der früher mitgeteilten Versuche im schreiendsten Widerspruch stände.

Wie aus den Tabellen 10—17 hervorgeht — man mag das Mengenverhältnis der beiden Gase von Versuch zu Versuch ändern, wie man will — immer ist in ein und demselben Versuch die pro Zeiteinheit umgesetzte Menge von Knallgas dem Druck, d. h. der Konzentration direkt proportional, woraus man im Gegensatz zu den Resultaten bei konstantem Gesamtdruck und variierenden Partialdrucken der Gase schliessen müsste, dass eine Reaktion erster Ordnung vorliegt. Man wird aus diesem Ergebnis wohl den Schluss ziehen dürfen, dass wir es bei dieser Katalyse mit einem Vorgange zu thun haben, bei welchem das Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage durchaus nicht der ausschlaggebende Faktor ist. Ebenso wurde für den Reaktionsverlauf der Katalyse des Knallgases durch Platinbleche von Herrn Dr. Bodenstein[1]) festgestellt, dass er sich nicht durch die gewöhnlichen Formeln der chemischen Kinetik darstellen liess. Es gelang aber Herrn Dr. Bodenstein, eine einfache Hypothese aufzustellen, die sich seinen Versuchsdaten vollständig anpasst. Nach seiner Annahme hat man es nur mit einer Messung der Absorptionsgeschwindigkeit der Gase durch das Platinblech zu thun. Auch die oben mitgeteilten Versuchsdaten stehen sämtlich mit dieser von Dr. Bodenstein zuerst gemachten Annahme im Einklang. Unter K_3 sind die so berechneten Konstanten angeführt. Es wird nach dieser Hypothese angenommen, dass beide Gase von dem Platin absorbiert werden und in der Platinphase mit einer im Verhältnis zur Absorption sehr grossen Geschwindigkeit zu Wasser vereinigt werden, so dass also nicht die Geschwindigkeit der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff, sondern die Absorption seitens des Platins gemessen wird. Nimmt man weiter an, dass Sauerstoff und Wasserstoff mit ziemlich derselben Geschwindigkeit vom kolloidalen Platin absorbiert werden, so ergiebt sich, dass bei dem Verhältnis Wasserstoff : Sauerstoff = 2 : 1 der schnellste Verlauf der Reaktion eintreten muss, wie auch die Versuchsdaten ergeben. Angesichts der bekannten Thatsache, dass sich Platinbleche und Platinmohr sehr viel langsamer mit Sauerstoff als mit Wasserstoff ins Gleichgewicht setzen, mag diese letzte Annahme etwas bedenklich scheinen, doch ist zu erwägen, dass man sich hier durchaus nicht in der Nähe des Gleich-

[1]) Für die mündliche Mitteilung dieser Verhältnisse bei Platinblechen, sowie deren Erklärung bin ich Herrn Dr. Bodenstein zu grossem Dank verpflichtet.

gewichts zu befinden braucht, und über die Absorptionsgeschwindigkeit bei einiger Entfernung vom Gleichgewicht ist Experimentelles nicht bekannt. Andererseits lassen sich die Verhältnisse, welche bei Platinblech und Platinmohr statthaben, nicht ohne weiteres auf kolloidales Platin übertragen. Ist dagegen ein Gas in grösserer Menge, als dem Verhältnis $H_2 : O_2 = 2 : 1$ entspricht, vorhanden, so wird dieser Überschuss nur als Verdünnungsmittel funktionieren und so die Verbrennung des Knallgases verlangsamen. Denn in diesem Falle wird sich das Platin mit dem im Überschuss befindlichen Gase sättigen, und die weitere Volumabnahme hängt nur ab von dem Masse, wie das im Unterschuss befindliche Gas absorbiert wird. Da diese Abnahme ganz symmetrisch ist nach Seite des Wasserstoff- wie auch des Sauerstoffüberschusses, wird man, wie oben angeführt, annehmen müssen, dass beide Gase mit derselben Geschwindigkeit absorbiert werden. Setzt man nun die Absorptionsgeschwindigkeit direkt proportional der Konzentration der Gase und führt bei der Berechnung der Konstanten die Konzentration des Gemisches $(2H_2 + O_2)$ als Einheit betrachtet ein, so ergiebt sich folgender Wert für $K = C_{(2H_2+O_2)} \cdot \frac{1}{\frac{\Delta v}{\Delta t}}$. Die hiernach berechneten Werte, unter K_3 angeführt, zeigen eine den Verhältnissen entsprechende Übereinstimmung und lassen durchaus keinen Gang erkennen. Ebenso befindet sich diese Hypothese im Einklang mit der früher gefundenen Thatsache, dass die verschwindende Menge Knallgas proportional ist dem jeweiligen Gesamtdruck.

VIII. Temperaturkoëffizient.

Es ist der Temperaturkoëffizient des hier untersuchten Vorganges das Ergebnis von verschiedenen gleichzeitig wirkenden Einflüssen. Einerseits ist die Platinflüssigkeit selbst kein stabiles Gebilde und ändert ihre Wirkungsfähigkeit auch bei gewöhnlicher Zimmertemperatur, wie oben gezeigt wurde. Erhöht man die Temperatur bis nahe zum Siedepunkt, so geht das Platin, wie das bei Kolloiden fast immer der Fall ist, in den nichtkolloidalen Zustand über[1]). Die Geschwindigkeit, mit welcher das Ausfallen bewirkt wird, ist sehr verschieden bei verschiedenen Präparaten, je nach deren Vorgeschichte, dem grösseren oder geringeren Grade der Verunreinigung durch Elektrolyte etc. Ist ferner die oben gemachte Hypothese richtig, dass in diesen Versuchen

[1]) Vergl. dagegen Zsigmondy, Diese Zeitschr. **32**, 67 (1900).

nur die Absorptionsgeschwindigkeit der Gase seitens des Platins gemessen wird, so wird auch diese Absorption der Gase selbst einerseits beschleunigt, wie allgemein der Fall bei Temperaturerhöhung, andererseits verlangsamt, weil auch hier wohl die absorbierte Menge mit steigender Temperatur abnimmt[1]. (Dass es bei Lösung von Gasen in Flüssigkeiten wenigstens auch positive Temperaturkoëffizienten giebt, hat kürzlich G. Just[2]) nachgewiesen.) Diese einander entgegenwirkenden Faktoren bewirken nun erstens, dass der Temperaturkoëffizient des Gesamtverlaufs ausserordentlich klein ist, zweitens dass er mit steigender Temperatur sein Zeichen wechselt, und zwar ist die Temperatur, bei welcher er gleich Null wird, veränderlich und hängt zum grossen Teil von der Zeitdauer ab, während deren man das Platinpräparat der erhöhten Temperatur aussetzt. In den Tabellen 20, 21 und 22 ist das Zahlenmaterial meiner in Beziehung auf diese Frage gemachten Versuche zusammengestellt.

Tabelle 20.

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{15200}$-norm. Pt Nr. 12 $+ 2H_2 + O_2$.
Druck 1 Atm.

Temp.	Nullversuch	Volumabnahme ccm pro 3 Min.	Temp.	Nach zweistündigem Vorwärmen: Volumabnahme nach Erhitzung auf 45°	Temp.	Nach Abkühlen auf 25°
25°	Versuch 1.	1·04	45°	1·43	25°	1·05
	„ 2.	1·00		1·38		0·96
		1·02		1·41		1·00
				Nach Erhitzung auf 65°.		
25°	„ 1.	1·08	65°	1·52	25°	0·93
	„ 2.	1·03		1·42		0·88
		1·06		1·46		0·90
				Nach Erhitzung auf 85°.		
25°	„ 1.	1·04	85°	1·31	25°	0·70
	„ 2.	1·09		1·22		0·78
		1·07		1·26		0·74

Tabelle 21.

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{15200}$-norm. Pt Nr. 12 $+ 2H_2 + O_2$.
Druck 1 Atm.

	Nullversuch		Nach fünfstündigem Vorwärmen			
25°	Versuch 1.	1·08	45°	1·36	25°	1·06
	„ 2.	1·02		1·44		0·96
		1·05		1·40		1·02

[1]) Mond, Ramsay und Shields, Diese Zeitschrift **19**, **25** (1896); **25**, 657 (1898); **26**, 109 (1898); **28**, 368 (1899).

[2]) Diese Zeitschrift **37**, 342 (1901).

Temp.	Nullversuch Volumabnahme ccm pro 3 Min.		Nach fünfstündigem Vorwärmen: Temp.	Volumabnahme nach Erhitzung auf 45°	Temp.	Volumabnahme nach Abkühlen auf 25°
			Nach Erhitzung auf 65°.			
25°	„ 1.	1·03	65°	1·20	25°	0·83
	„ 2.	1·09		1·30		0·76
		1·06		1·25		0·79
			Nach Erhitzung auf 85°.			
25°	„ 1.	1·06	85°	0·74	25°	0·46
	„ 2.	1·03		0·62		0·37
		1·05		0·68		0·41

Tabelle 22.

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{20000}$-norm. *Pt* Nr. 13 $+ 2H_2 + O_2$.
Druck 1 Atm.

Temp.	Nullversuch Volumabnahme ccm pro 3 Min.		Nach zweistündigem Vorwärmen: Temp.	Volumabnahme nach Erhitzung auf 45°	Temp.	Volumabnahme nach Abkühlen auf 25°
25°	Versuch 1.	1·43	45°	1·69	25°	1·33
	„ 2.	1·35		1·75		1·28
		1·39		1·72		1·30
			Nach Erhitzung auf 65°.			
25°	„ 1.	1·36	65°	1·72	25°	1·22
	„ 2.	1·40		1·81		1·10
		1·38		1·77		1·16
			Nach Erhitzung auf 85°.			
25°	„ 1.	1·04	85°	1·31	25°	0·87
	„ 2.	1·09		1·22		0·77
		1·07		1·26		0·82

Die Versuche wurden folgendermassen angestellt. Von dem Platinpräparat wurden vier Portionen abgeteilt, von denen die erste bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurde. Sie diente zu den Nullversuchen, die in der zweiten Spalte der Tabellen angeführt sind. Die anderen Portionen wurden in einem Thermostaten von 45°, resp. 65°, resp. 85° während der in den Tabellen angegebenen Zeitdauer erhitzt. Dann wurden bei der entsprechenden Temperatur je zwei Versuche gemacht, deren Ergebnisse in der vierten Spalte angeführt sind. Darauf wurde, ohne die Kolben zu öffnen, die Pumpe mit einem Thermostaten von 25° verbunden und, nachdem sich die Temperatur eingestellt hatte (nach ca. 15 Min.), eine nochmalige Messung bei 25° gemacht, siehe Spalte 6. In diesen letzten Daten kommt also die Änderung der Platinflüssigkeit für sich zum Ausdruck. Ein Vergleich der zweiten und letzten Spalte zeigt eine sehr erhebliche Abnahme der Aktivität 30—60% je nach der Erhitzungsdauer.

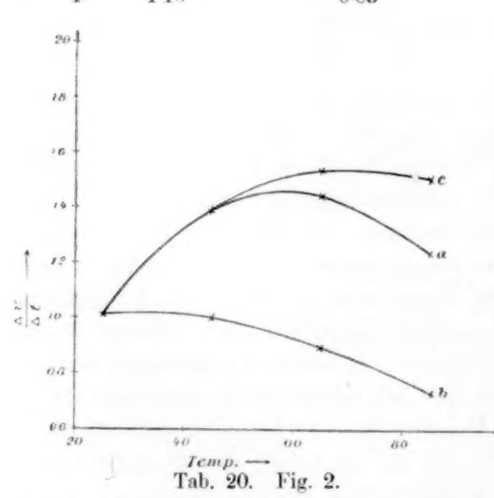
Durch eine Reihe von Vorversuchen habe ich mich überzeugen können, dass zu verschiedenen Zeiten dargestellte Präparate sich durch Erwärmen sehr verschieden stark ändern. Weiter liess sich konstatieren, dass die Änderung eine nicht umkehrbare ist, wie folgende Tabelle 23 zeigt.

Die Sache verhält sich also so: bei niedriger Temperatur geht eine langsame Abnahme der Wirkungsfähigkeit der Platinflüssigkeit vor sich, bei erhöhter Temperatur wird diese Änderung um sehr vieles gesteigert, um bei darauf folgender geringer Temperatur wieder auf ein langsames Tempo zurückzugehen, falls noch kein Ausflocken eingetreten war. Es ist daher die Möglichkeit gegeben, den Einfluss, welchen die Temperaturerhöhung auf den Verlauf der Reaktion selbst ausübt, d. h. im Sinne der angenommenen Hypothese auf die Absorption der Gase durch das Platin zu ermitteln.

Tabelle 23.

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{20000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 16 + $2H_2 + O_2$.
Temp. 25°. Druck: 1 Atm.

	Volumabnahme vor dem Erwärmen ccm pro 3 Min.	Volumabnahme nach fünfstündigem Erhitzen auf 65° gleich nach dem Abkühlen	 am folgenden Tage	 nach sechs Tagen
1.	1·18	0·81	0·78	0·75
2.	1·09	0·84	0·82	0·74
3.	1·20	0·79	0·84	0·79
4.	1·16	0·85	0·76	0·75

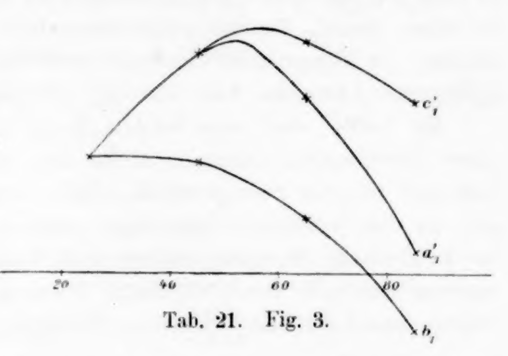


Tab. 20. Fig. 2.

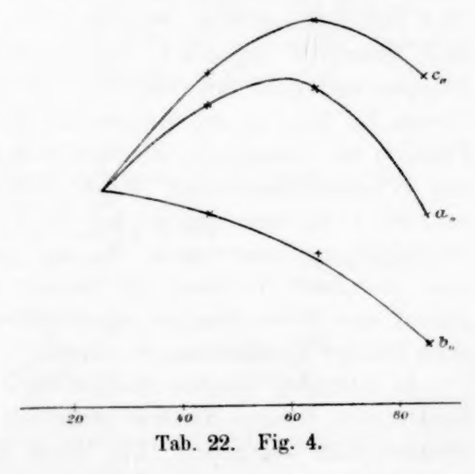
Am anschaulichsten lassen sich diese Verhältnisse wohl graphisch darstellen. Zeichnen wir in Fig. 2 als Abscissen die Temperaturen und als Ordinaten die umgesetzten Mengen pro Zeiteinheit, so stellt dieKurve *a* den Gesamtverlauf der Reaktion dar, Kurve *b* die Änderung der Wirkungsfähigkeit des Platins, woraus sich *c* als Kurve ergiebt, die den Temperatureinfluss auf die Reaktion selbst darstellt. Bei allen drei Kurven a_1, a_2, a_3 tritt ein Maximum ein, und zwar verschiebt sich dasselbe mit zunehmender Erhitzungsdauer der Platinflüssigkeit nach

links. Ein derartiges Maximum wird immer eintreten können, wenn zwei einander entgegenwirkende Einflüsse derselben Grössenordnung, die nach verschiedenen Gesetzen verlaufen, sich geltend machen. Besonders durch die Arbeiten von Tammann[1]) sind solche Temperaturoptima bei den Fermenten aufgezeigt. Ganz ähnliche Auseinandersetzungen finden sich auch bei Duclaux[2]).

Auf die Analogie der obigen Kurven und denen der Fermente hat schon Herr Dr. Bredig hingewiesen[3]), es ist aber der Abfall der Kurven bei den Fermenten sehr viel stärker als bei den oben gefundenen. Man darf wohl schon jetzt sagen, dass es sich eben nur um eine Analogie handelt und nicht um dieselben Vorgänge. Denn während wir es bei der Platinlösung mit einer Änderung derselben zu thun haben, die zu einem schliesslichen Ausflocken derselben führt, wo also eine bedeutende Oberflächenänderung eintritt, rührt bei den Fermenten das Optimum jedenfalls von anderen Ursachen her, da sie unter erwähnten Bedingungen nicht ausfallen; wahrscheinlich spielt die Bildung von Zwischenprodukten darin eine Rolle. Betrachten wir weiter die Kurven c_1, c_2, c_3, welche den Temperatureinfluss in dem hypothetischen Falle darstellen, dass die Platinlösung sich nicht ändert. Auch diese Kurven haben alle eine gegen die Temperaturaxe zunehmende Krümmung und lassen ein mehr oder weniger flaches Maximum erkennen, das natürlich bei höherer Temperatur liegt als das des Gesamtverlaufs. Von



Tab. 21. Fig. 3.



Tab. 22. Fig. 4.

[1]) Zeitschr. f. physiolog. Chemie **16**, **316ff.**

[2]) Traité de Microbiologie **2**. [3]) Habilitationsschrift. Leipzig. 1900.

diesen Kurven gilt notwendig, dass sie sowohl bei aufsteigender als auch bei absteigender Temperatur durchlaufen werden, während die von Tammann gefundenen nur für aufsteigende Temperatur gelten. Im Sinne der obigen Hypothese würde man annehmen können, dass mit steigender Temperatur die absorbierte Menge des Gases abnimmt, so dass wir es wieder mit zwei einander entgegenwirkenden Einflüssen zu thun haben: Geschwindigkeitszunahme der Absorption durch Erhöhung der Temperatur, zweitens Geschwindigkeitsabnahme infolge des geringeren Abstandes vom Gleichgewichtszustand.

Es dürfte wohl zum Schluss kaum nötig sein zu betonen, dass diese Erörterungen durchaus nicht etwa mehr als eine mögliche „Erklärung" zu sein beanspruchen. Man wird die Absorptionshypothese nur als eine vorläufige betrachten, und es wäre wohl der Mühe wert, die katalytische Wirkung anderer kolloidaler Lösungen auf Knallgas zu untersuchen, z. B. des Palladiums, Rutheniums etc. Ein Handversuch zeigte, dass kolloidales Palladium Knallgas stark katalysiert.

IX. Einfluss fremder Stoffe auf die Knallgaskatalyse durch kolloidales Platin.

Es ist schon lange bekannt, dass die katalytische Einwirkung der Platinbleche auf Knallgas durch die Gegenwart von vielen fremden Stoffen stark beeinträchtigt wird. So werden von Faraday [1]) folgende Stoffe als stark hemmende angegeben: Äthylen, Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Äther, Benzol. Ebenso haben die Herren Dr. Bredig und Müller von Berneck [2]) und Dr. Bredig und Ikeda [3]) den hemmenden Einfluss zahlreicher Stoffe auf die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch kolloidales Platin untersucht und namentlich auf die Analogie bei der Einwirkung dieser Stoffe auf die Enzymwirkung hingewiesen. Es lag daher nahe, zu untersuchen, ob diese hemmende Wirkung, die bei der Wasserstoffsuperoxydzersetzung eintritt, eine dieser Reaktion eigentümliche Erscheinung ist, oder ob sie auch bei der Knallgaskatalyse eintritt.

In folgenden Tabellen sind in der ersten Spalte die pro Zeiteinheit katalysierten Mengen Knallgas ohne Zusatz, in Spalte zwei mit Zusatz fremder Stoffe angegeben. Die Menge des Zusatzes wurde so gewählt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit auf die Hälfte herunterging. Aus Vorversuchen hatte sich ergeben, dass die Einwirkung der Fremdstoffe

[1]) Ostwald, Berührungswirkung. Dekanatsprogramm S. 29. Leipzig 1897.

[2]) Diese Zeitschr. **31**, 324 ff. (1900). [3]) Diese Zeitschr **37**, 7 ff. (1901).

nicht eine momentane ist, sondern mehr oder weniger schnell zu einem Maximum anwächst, z. B. wurde gefunden, dass durch eine Spur wässeriger Lösung von Schwefelkohlenstoff die Wirkungsfähigkeit der Platinlösung folgendermassen abnahm.

Tabelle 24.

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{20000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 14 $+ 2H_2 + O_2$.

Ohne Zusatz.

Volumabnahme ccm pro 3 Min.
1·42
1·47
1·46
1·43
1·45

Dasselbe mit Spur CS_2.

Beginn der Messung 10 Min. nach Hinzufügen von CS_2.

Zeitintervall	Volumabnahme ccm pro 3 Min.
1	0·75
2	0·69
3	0·51
4	0·38
5	0·21
6	0·02

Es wurde deshalb in folgenden Versuchen nach dem Einführen des fremden Stoffes immer so lange mit dem Beginn der Messung gewartet, bis eine weitere Abnahme der Aktivität nicht mehr beobachtet wurde, was gewöhnlich innerhalb 15 Minuten erreicht war.

Tabelle 25.

Sublimat.

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{8000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 15 $+ 2H_2 + O_2$.

Temp. 25°. Druck: 1 Atm.

Volumabnahme ccm pro 3 Min.

	Ohne Zusatz	Mit 1 ccm $^1/_{1500000}$ $HgCl_2$
Versuch 1.	2·70	1·68
„ 2.	2·32	1·50
„ 3.	2·96	1·95

Tabelle 26.

Natriumthiosulfat.

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{8000}$-norm *Pt*-Präparat Nr. 15 $+ 2H_2 + O_2$.

Temp. 25°. Druck: 1 Atm.

Volumabnahme ccm pro 2 Min.

	Ohne Zusatz	Mit 1 ccm $^1/_{2000000}$ $Na_2S_2O_3$ (alkalisch)
Versuch 1.	1·15	0·65
„ 2.	1·06	0·54
„ 3.	1·05	0·45

Tabelle 27.

Jod.

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{8000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 15 $+ 2 H_2 + O_2$.
Temp. 25°. Druck: 1 Atm.
Volumabnahme ccm pro 2 Min.

	Ohne Zusatz	Mit 1 ccm $^1/_{7700}$-norm. *J*
Versuch 1.	1·60	0·60
„ 2.	1·12	0·45
„ 3.	1·08	0·51

Tabelle 28.

Brom.

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{8000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 15 $+ 2 H_2 + O_2$.
Temp. 25°. Druck: 1 Atm.
Volumabnahme ccm pro 2 Min.

	Ohne Zusatz	Mit 1 ccm $^1/_{2000}$-norm. *Br*
Versuch 1.	1·10	0·61
„ 2.	1·07	0·62
„ 3.	1·01	0·51

Tabelle 29.

Schwefelwasserstoff.

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{8000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 15 $+ 2 H_2 + O_2$.
Temp. 25°. Druck: 1 Atm.
Volumabnahme ccm pro 2 Min.

	Ohne Zusatz	Mit 1 ccm $^1/_{500000}$-norm. H_2S
Versuch 1.	1·07	0·42
„ 2.	1·11	0·48
„ 3.	1·04	0·54

Tabelle 30.

Hydroxylaminchlorhydrat.

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{8000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 15 $+ 2 H_2 + O_2$.
Temp. 25°. Druck: 1 Atom.
Volumabnahme ccm pro 2 Min.

	Ohne Zusatz	Mit 1 ccm $^1/_{400}$-norm. $NH_2OH.HCl$
Versuch 1.	1·05	0·45
„ 2.	1·04	0·49
„ 3.	1·00	0·52

Tabelle 31.

Blausäure.

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{8000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 15 $+ 2 H_2 + O_2$.
Temp. 25°. Druck: 1 Atm.
Volumabnahme ccm pro Min.

	Ohne Zusatz	Mit 1 ccm $^1/_{2000000}$-norm. *HCN*
Versuch 1.	1·01	0·45
„ 2.	1·04	0·40
„ 3.	1·00	0·50

Tabelle 32.

Jodcyan.

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{8000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 15 $+ 2H_2 + O_2$.

Temp. 25°. Druck: 1 Atm.

Volumabnahme ccm pro 2 Min.

	Ohne Zusatz	Mit 1 ccm $^1/_{2000000}$-norm. JCN
Versuch 1.	1·05	0·50
„ 2.	1·00	0·54
„ 3.	0·97	0·48

Tabelle 33.

Phenol.

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{5000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 16 $+ 2H_2 + O_2$.

Temp. 25°. Druck: 1 Atm.

Volumabnahme ccm pro 2 Min.

	Ohne Zusatz	Mit 1 ccm ca. $^1/_{100}$-norm. C_6H_5OH
Versuch 1.	1·41	1·38
„ 2.	1·46	1·41
„ 3.	1·38	1·34

Tabelle 34.

Arsenigsäure

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{5000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 16 $+ 2H_2 + O_2$.

Temp. 25°. Druck: 1 Atm.

Volumabnahme ccm pro 2 Min.

	Ohne Zusatz	Mit 1 ccm $^1/_{300}$-norm. As_2O_3
Versuch 1.	1·50	1·47
„ 2.	1·40	1·36
„ 3.	1·45	1·37

Tabelle 35.

Schwefelkohlenstoff.

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{5000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 16 $+ 2H_2 + O_2$.

Temp. 25°. Druck: 1 Atm.

Volumabnahme ccm pro 2 Min.

	Ohne Zusatz	Mit 1 ccm $^1/_{100}$ bei 18° gesätt. Lös. CS_2
Versuch 1.	1·41	0·28
„ 2.	1·45	0·56
„ 3.	1·49	0·30

Tabelle 36.

Quecksilbercyanid.

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{5000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 16 + $2H_2 + O_2$.

Volumabnahme ccm pro 2 Min.

	Ohne Zusatz	Mit 1 ccm $^1/_{100}$-norm. $Hg(CN)_2$
Versuch 1.	1·41	0·87
„ 2.	1·39	0·84
„ 3.	1·37	0·67

Tabelle 37.

Hydrazinsulfat.

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{5000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 16 + $2H_2 + O_2$.

Temp. 25°. Druck: 1 Atm.

Volumabnahme ccm pro 2 Min.

	Ohne Zusatz	Mit 1 ccm $^1/_{10}$-norm. Hydrazinsulfat
Versuch 1.	1·12	0·49
„ 2.	1·24	0·42
„ 3.	1·15	0·37

Tabelle 38.

Phosphorwasserstoff.

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{5000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 16 + $2H_2 + O_2$.

Temp. 25°. Druck: 1 Atm.

Volumabnahme ccm pro 2 Min.

	Ohne Zusatz	Mit 1 ccm $^1/_{10}$-norm. ges. PH_3-Lösung
Versuch 1.	1·35	0·27
„ 2.	1·40	0·07
„ 3.	1·34	0·00

Tabelle 39.

Ameisensäure

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{15000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 16 + $2H_2 + O_2$.

Temp. 25°. Druck: 1 Atm.

Volumabnahme ccm pro 2 Min.

	Ohne Zusatz	Mit 1 ccm $^1/_{10}$% $HCOOH$		
		Vers. 1. Zeitintervall	$\frac{ccm}{3\ Min.}$	Vers. 2. $\frac{ccm}{3\ Min.}$
Versuch 1.	1·11	1	1·87	1·57
„ 2.	1·07	2	2·42	2·08
		3	3·84	2·74
		4	2·96	3·01
		5	3·12	3·15
		6	3·19	3·21
		7	3·20	3·28
		8	3·20	3·31
		9	3·22	3·34
		10	3·18	3·36
				3·33

Bei beiden Versuchen war das Platin zum Schluss ausgeflockt.

Tabelle 40.

Kolbeninhalt: 2 ccm $^1/_{15000}$-norm. *Pt*-Präparat Nr. 16 + $2H_2 + O_2$

Temp. 25°. Druck: 1 Atm.

Volumabnahme ccm pro 3 Min.

	Ohne Zusatz	Nachdem die Lös. mit H_2O geschüttelt war	
		Zeitintervall	ccm / 3 Min.
Versuch 1.	1·35	1.	0·75
„ 2.	1·37	2.	0·75
		3.	0·71
		4.	0·69
		5.	0·72
		Nachdem $^1/_2$ Stunde Luft durch die Platinlösung geleitet war	
		1.	1·05
		2.	0·95
		3.	0·92
		4.	0·93
		5.	0·95
		Nachdem in toto 1·25 Stunden Luft durchgeleitet war	
		1.	1·25
		2.	1·24
		3.	1·22
		4.	1·27
		5.	1·25
		Nachdem in toto zwei Stunden Luft durchgeleitet war	
		1.	1·14
		2.	1·15
		3.	1·10
		4.	1·09
		5.	1·14

Hier steigt die Wirkungsfähigkeit des Platins wieder nach dem mechanischen Entfernen des fremden Stoffes. Dasselbe hat schon Faraday für die Wirkung anderer Stoffe auf Platinblech nachgewiesen.

Ordnet man diese Stoffe nach dem Grade ihrer hemmenden Wirkung, so erhält man folgende Reihe: Blausäure, Jodcyan, Natriumthiosulfat (alkalisch), Sublimat, Schwefelwasserstoff, Jod, Brom, Phosphorwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Hydroxylaminchlorhydrat, Quecksilbercyanid, Hydrazinsulfat, arsenige Säure, Phenol. Dies ist auch die Reihenfolge der Giftigkeit dieser Stoffe bei der Wasserstoffsuperoxydzersetzung durch kolloidales Platin [1]). Eine besondere Stellung nimmt die Ameisensäure ein; trotzdem das Platin bei den Versuchen mit 10%

[1]) Bredig, Physik. Zeitschrift **2**, 10.

Ameisensäure ausgeflockt war, stieg die katalytische Wirkung auf den dreifachen Wert. Nach einer mündlichen Mitteilung von Herrn Prof. Ikeda ist das auch der Fall bei der Wasserstoffsuperoxydzersetzung. Bei dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse über diese merkwürdigen Erscheinungen muss man sich begnügen, zunächst die Thatsachen einfach zu registrieren und es der Zukunft überlassen, irgend welche allgemeine Beziehungen und Gesetze zu finden.

X. Schluss.

Fassen wir zum Schluss die Ergebnisse der Untersuchung zusammen.

1. Es wurde eine Methode ausgearbeitet, um kleine Mengen Flüssigkeit rasch und vollständig mit Gasen zu sättigen.

2. Es wurde gezeigt, dass der Katalysator kolloidales Platin auch durch Katalyse seiner millionenfachen Menge (nach Molen gerechnet) nicht an Aktivität verliert.

3. Das Produkt der Knallgaskatalyse durch kolloidales Platin ist Wasser; Ozon und Wasserstoffsuperoxyd sind nicht nachweisbar.

4. Die pro Zeiteinheit umgesetzte Menge Knallgas ist direkt proportional der absoluten Menge des Platins.

5. Bei „reinem" Knallgas verläuft die Katalyse direkt proportional der Konzentration des Gases.

6. Bei beliebigen Gemischen von Wasserstoff und Sauerstoff verläuft die Reaktion so, als ob das im Überschuss befindliche Gas nur als Verdünnungsmittel dient.

7. Der Temperaturkoëffizient ist sehr klein und wird bei höheren Temperaturen negativ.

8. Die Einwirkung hemmender, resp. beschleunigender Stoffe auf Knallgas + kolloidalem Platin ist, soweit untersucht, parallel derjenigen auf Wasserstoffsuperoxyd + kolloidalem Platin.

Ich nehme hier Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Ostwald, für die Anregung und freundliche Unterstützung bei der vorliegenden Arbeit und das mir erwiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Ebenso bin ich den Herren Assistenten des hiesigen Instituts Dr. Bredig, Dr. Luther und Dr. Bodenstein für ihre stets bereitwilligst erteilten Ratschläge zu grossem Dank verpflichtet.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut.

Gemische von Salzsäure und Methyläther.

Von

J. P. Kuenen[1]).

(Mit 1 Figur im Text.)

Im Jahre 1875 fand Friedel[2]), dass aus Methyläther (Siedepunkt — 23·5°) und Salzsäure, wenn sie unterhalb 0° zusammengebracht werden, eine Flüssigkeit entsteht, welche bei 2° siedet; diese Flüssigkeit war keine chemische Verbindung in dem üblichen Sinne: das Verhältnis, nach welchem die beiden Stoffe in der Flüssigkeit vorhanden waren, war nicht immer dasselbe und stimmte überdies auch nicht mit einer einfachen molekularen Zusammensetzung überein (ungefähr 6 Teile Äther auf 5 Teile Säure). Zugleich bewies die von ihm beobachtete Bildung von Flüssigkeit bei Temperaturen weit über dem Siedepunkte des Äthers und die starke Kontraktion des Dämpfegemisches oberhalb des Siedepunktes, dass die beiden Stoffe eine starke gegenseitige Affinität entwickeln. Er schloss daher, dass die Molekeln der Säure und des Äthers sich zu einer dissociierbaren molekularen Verbindung vereinigen: diese Doppelmolekeln kommen sowohl in den Dämpfen — daher die abnorm hohe Dampfdichte — als auch besonders in der Flüssigkeit vor. Die letztere ist ein Gemisch von Doppelmolekeln und einfachen Molekeln der Komponenten.

Aus Friedels Beobachtungen folgt, dass Gemische der beiden fraglichen Stoffe die verhältnismässig seltene Eigentümlichkeit eines Maximums ihrer Siedepunkte und daher eines Minimums ihrer Dampfdrucke besitzen. Gegenstand der in dieser Abhandlung beschriebenen Untersuchung war nun, dieses Minimum bis in das kritische Gebiet zu verfolgen und eine vollständige Drucktemperaturkurve für diese Gemische zu gewinnen. Die von van der Waals[3]) entwickelte Theorie der Gemische macht es wahrscheinlich, dass diese Gemische mit einem Dampfdruckminimum ein Maximum in den kritischen Temperaturen

---

[1]) Aus den Arch. néerland. d. sc. exact et natur. eingesandt vom Verfasser. Übersetzt von E. Brauer.

[2]) Compt. rend. **81, 152**. [3]) Kuenen, Phil. Mag. **44, 199**.

aufweisen. Sie gehören also zu einem Typus, der so weit noch nicht vollständig untersucht worden ist.

Zunächst war es bei der Untersuchung wichtig, die Möglichkeit einer nicht umkehrbaren chemischen Einwirkung im Auge zu haben, da diese natürlich den Charakter der Mischungen vollständig ändern würde. Friedel hat keine chemische Wirkung beobachtet; dies ist aber nicht massgebend für das Verhalten der Gemische bei höheren Temperaturen.

Im Verlaufe der Arbeit stellte es sich heraus, dass auch unterhalb 100° eine chemische Einwirkung statthat, welche an Schnelligkeit mit Steigerung der Temperatur zunimmt. Die Hauptprodukte der chemischen Wirkung waren Methylchlorid und Wasser. Da nun die kritischen Temperaturen der Mehrzahl der Gemische über 100° liegen, wurde ein wichtiger Teil der Untersuchung unmöglich, und es schien, als ob die Kombination Salzsäure-Methyläther ungeeignet sei, ein vollständiges Diagramm für den Typus, zu dem sie gehört, zu gewinnen. Es giebt aber so wenige Repräsentanten dieses Typus, welche sich zu einer Untersuchung in der Nähe des kritischen Punktes eignen, dass man die Kombination nicht ganz und gar verwerfen kann. In Kürze soll die Untersuchung der Gemische von Aceton und Chloroform vorgenommen werden.

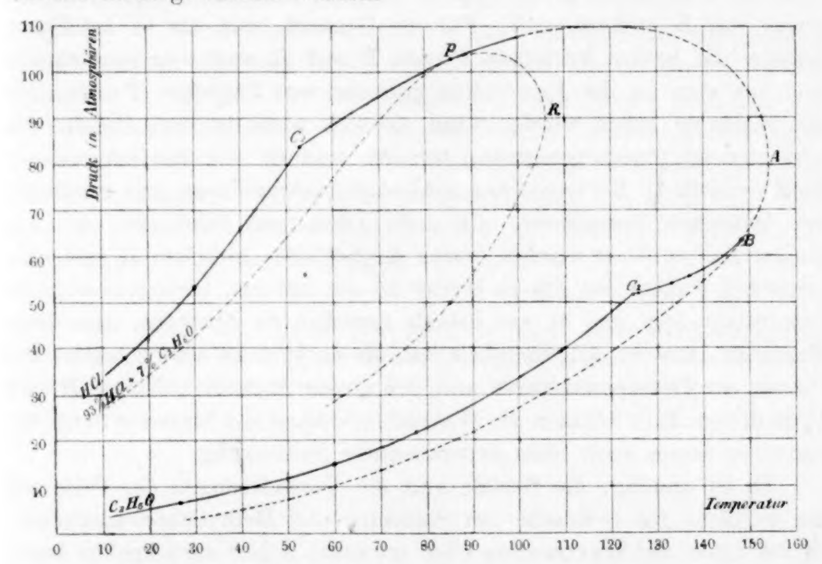
Zuerst wurde keine chemische Einwirkung bemerkt· es ist möglich, dass die Wirkung von der Anwesenheit von Feuchtigkeit oder anderen Verunreinigungen abhängt, welche bei den ersten Versuchen zufällig in kleineren Mengen vorhanden gewesen sind als bei den späteren. Es ist jedoch wahrscheinlicher, dass die Verschiedenheit auf dem geringen Gehalte an Säure der ersten Gemische und dem allmählich grösser werdenden Gehalte an Säure der späteren Gemische beruht. Die Geschwindigkeit der chemischen Wirkung muss entsprechend kleiner gewesen sein, und die Ergebnisse über 100°, welche mit diesen Mischungen erhalten wurden, brauchen daher nicht völlig verworfen zu werden, obgleich den wirklichen Zahlen kein grosser Wert beizumessen ist. Es ist möglich, dass das Bestehen der chemischen Wirkung bei hohen Temperaturen Zweifel darüber entstehen lässt, ob die von Friedel und mir beobachteten Erscheinungen auch weit unter 100° rein der Vermischung zugeschrieben werden darf, oder ob diese beiden durch dieselbe Kraft beeinflusst werden. Ich halte diese Zweifel für unbegründet. Was wir auch über die molekulare Beschaffenheit der Mischung denken mögen — ob wir die Bildung von Doppelmolekeln annehmen oder nicht — der wesentliche Unterschied zwischen der fortschreitenden

Reaktion, welche allmählich den Zustand und Charakter der Mischungen ändern, einerseits, und den Kräften, welche das augenblickliche Gleichgewicht hervorbringen, andererseits kann nicht geleugnet werden. Ein gleichfalls ausgeprägter Gegensatz besteht zwischen der Bildung von Flüssigkeit in einem einzigen Stoffe, sogar mit Molekelassociation, und irreversibler Polymerisation. Zugleich ist es möglich, dass zwischen der starken Affinität bei niedrigen Temperaturen und der Einwirkung bei hohen ein gewisser Zusammenhang besteht.

Die hauptsächlichen der erhaltenen Ergebnisse sind folgende:

1. Die Gemische haben ein Dampfdruckminimum in Übereinstimmung mit dem, das aus den Beobachtungen von Friedel abgeleitet werden konnte. Dies Minimum besteht bis in die Gegend des kritischen Punktes.

2. Hinzufügen von Salzsäure steigert die kritische Temperatur des Methyläthers. Aus den oben auseinandergesetzten Gründen konnte die vollständige Beziehung zwischen kritischer Temperatur und kritischem Drucke nicht gewonnen werden.



Die Ergebnisse sind in der Fig. dargestellt. Die Kurven wurden in dem Teile des Diagramms, wo Beobachtungen unmöglich waren, durch hypothetische Stücke ergänzt. Der allgemeine Charakter des Diagramms scheint ausser Zweifel zu sein. Es zeigt, wie die Mischungen nach Erwarten ein Maximum der kritischen Temperatur bei *A* bilden, und in welcher Weise die Minimumkurve die Faltenpunktskurve bei ***B*** trifft.

Wie von van der Waals[1]) bewiesen wurde, berühren die beiden Kurven einander bei B, und die Faltenpunktskurve setzt sich bis A fort. Nach früher von mir[2]) gegebenen Grundsätzen werden die Gemische retrograde Kondensation der ersten Art zwischen C_1 und B haben, zwischen B und A solche der zweiten Art und zwischen A und C_2 der ersten Art.

Das Diagramm stimmt im allgemeinen überein mit einem von Hartmann[3]) a priori für Gemische mit Dampfdruckminimum erhaltenen. Es trägt in hohem Grade in sich die Wahrscheinlichkeit seiner Richtigkeit, und es kann kaum bezweifelt werden, dass es bestätigt werden wird, wenn einmal ein anderer Vertreter dieses Typus ohne chemische Einwirkung untersucht wird.

Eine andere bemerkenswerte Eigentümlichkeit der Figur ist die Breite der Kondensationsschleifen, wovon die Schleife für ein Gemisch von 7 °/₀ Äther und 93 °/₀ Säure in der Figur ein schlagendes Beispiel zeigt. Nahe beim Minimum sind die Schleifen notwendigerweise sehr eng und daher auch zwischen B und C_1; dies ist nicht der Fall bei Gemischen zwischen B und C_2, wenigstens nicht bei denjenigen, die etwas von B entfernt sind. Für ein Gemisch, wie das in der Figur, müssen die beiden kritischen Punkte P und R weit weg voneinander und von dem (in der Figur nicht gezeichneten) kritischen Punkte, den die Mischung haben würde, wenn sie sich nicht in zwei Phasen von verschiedener Zusammensetzung trennte, sondern sich wie ein einziger Stoff verhielte[4]). Bei Gemischen mit Dampfdruckmaximum und -minimum der kritischen Temperatur, wie z. B. Äthan und Stickoxyd, die vor einiger Zeit entdeckt wurden, waren die Schleifen zwischen B und dem kritischen Punkte des Äthans breiter als die anderen, blieben aber trotzdem relativ eng, und es war damals natürlich zu vermuten, dass diese Thatsache grössere Allgemeinheit hat, als es jetzt zu sein scheint. Die Gestalt der Faltenpunktskurve und der grosse Abstand zwischen B und C_2 in diesem Falle könnten die Wahrscheinlichkeit von breiteren Schleifen vermuten lassen auch ohne experimentelle Bestätigung.

Es ist unnötig, die Gestalt und die Veränderungen der Falte auf der ψ-Fläche für Gemische von Salzsäure und Methyläther anzugeben, da der Leser auf Hartmanns oben erwähnte Arbeit zurückgehen kann.

Was die Versuche selbst angeht, so will ich nur erwähnen, dass der Methyläther aus reinem Methylalkohol und Schwefelsäure bereitet und in Schwefelsäure aufgenommen wurde, woraus er dann durch Wasser

[1]) Kon. Akad. 25. Mai 1895. [2]) Communications. Leiden Nr. 13, 1894.
[3]) Dissertation Leiden 1899.
[4]) Vergl. van der Waals, Kon. Akad. 27. Novbr. 1897.

in Freiheit gesetzt wurde. Ich verzichte auf die Mitteilung aller erhaltenen numerischen Daten, da sie nur qualitativen Wert besitzen. Herr W. G. Robson unterstützte mich während der ganzen Untersuchung.

Die Frage nach der molekularen Beschaffenheit der Mischungen scheint mir noch nicht einer befriedigenden Lösung fähig. Die Kriterien, welche zu diesem Zwecke bei einfachen Flüssigkeiten angewandt wurden, versagen bei Mischungen. Vor kurzem wurde von Kamerlingh Onnes[1]) ausgeführt, dass das Gesetz der korrespondierenden Zustände nicht ohne weitere Betrachtung auf Gemische angewandt werden kann, und dass die Gleichung von van der Waals viel zu sehr von der Wahrheit abweicht, als dass sie im stande wäre, als Beweis für das Bestehen von Doppelmolekeln zu dienen. Die Bildung von Flüssigkeit oberhalb des Siedepunktes vom Methyläther beweist nicht, dass Association stattgefunden hat; ein etwas hoher Wert der Konstante a_{12} der gegenseitigen Anziehung in der Gleichung von van der Waals giebt ein Minimum in den Dampfdrucken, und diese Erscheinung kann daher bei normalen Mischungen vorkommen. Die abnorme Dampfdichte lässt natürlich auf die Bildung von Doppelmolekeln im Dampfe schliessen und daher a fortiori in der Flüssigkeit (vergl. den Fall der Essigsäure), aber wieder brauchen wir ein stichhaltiges Kriterium, um zwischen starker Anziehung und Association entscheiden zu können. Wie wahrscheinlich auch die Association bei den Gemischen von Friedel erscheinen mag, so kann man doch nicht zwischen den beiden Möglichkeiten mit derselben Schärfe entscheiden wie bei einfachen Stoffen.

[1]) Kon. Akad. van Wet. 30. Juni 1900. In dieser Arbeit werden Gemische ohne gegenseitige Association „ideale" Gemische genannt; „normale" Gemische scheint mehr mit dem allgemeinen Gebrauche der beiden Worte übereinzustimmen.

Über den Dissociationsgrad und das Dissociationsgleichgewicht stark dissociierter Elektrolyte.

Von

Hans Jahn.

(Zweite Mitteilung.)

Herr Arrhenius ist in einer zweiten Abhandlung, von der er die grosse Freundlichkeit hatte, mir eine Korrektur zuzusenden, auf die Frage betreffend den Dissociationsgrad und das Dissociationsgleichgewicht stark dissociierter Elektrolyte zurückgekommen. Ich sehe mich dadurch veranlasst, einige Überlegungen und Rechnungen, die ich bereits vor dem Erscheinen der besagten Arbeit von Arrhenius durchgeführt hatte, und die mir geeignet erscheinen, zur Klärung der ganzen Sachlage beizutragen, nicht länger zurückzuhalten.

Herr Arrhenius verschiebt in seiner letzten Abhandlung ein klein wenig den Streitpunkt, insofern er Nernst und mir vorwirft, wir hätten ihn missverstanden. Er verlegt nunmehr den ganzen Schwerpunkt der Argumentation in die Frage, ob man den isotonischen Koëffizienten von van't Hoff:

$$i = 1 + \frac{\mu}{\mu_\infty}$$

setzen darf. Das gerügte Missverständnis hat weder von seiten Nernsts, noch von meiner Seite vorgelegen. Denn jeder unbefangene Leser der ersten Abhandlung von Arrhenius wird aus derselben herausgelesen haben, dass derselbe die Nernstschen Formeln für die elektromotorische Kraft von Konzentrationselementen für ungenau hält, weil bei der Ableitung derselben die Rückbildung nicht dissociierter Molekeln aus ursprünglich freien Ionen nicht berücksichtigt sei. Der letztere Vorgang kommt aber, worauf ich hingewiesen habe, bei der Berechnung der Änderungen der freien Energie nicht in Betracht, und daher muss die neue, wie ich wiederhole, vollkommen exakte Formel von Arrhenius für verdünnte Lösungen in die Formel von Nernst übergehen, falls

die Gleichung der Dissociationsisotherme:

$$\frac{C^2}{c - C} = k$$

zutrifft. Diesen Punkt möchte ich, um allen Missverständnissen vorzubeugen, ganz besonders hervorheben, um so mehr, als ich einen früher[1]) von mir begangenen Irrtum richtig stellen muss. Die Nernstsche Formel steht und fällt mit der obigen Gleichung der Dissociationsisotherme, denn nur mit Hilfe der letzteren gelangt man von den vollkommen voraussetzungslosen Formeln von Helmholtz, bezw. Arrhenius zu der bekannten Formel:

$$dE = \frac{2RnT}{\varepsilon}\frac{dC}{C}.$$

Diese Frage dürfte also nunmehr als erledigt betrachtet werden.

Was nun die weitere von Arrhenius aufgeworfene Frage anbelangt, wie weit die aus Gefrierpunktserniedrigungen berechneten Ionenkonzentrationen mit den aus dem Leitvermögen hergeleiteten Werten übereinstimmen, so habe ich bei einer neuerlichen Durchrechnung des Beobachtungsmaterials von Loomis[2]) und Hausrath[3]) durchaus nicht die durchgängige Übereinstimmung gefunden, welche Arrhenius anzunehmen scheint.

Bezeichnen wir die Gesamtkonzentration der gelösten Molekeln mit c, die Konzentration der freien Ionen mit C, beides gemessen durch die Anzahl der im Liter der Lösung vorhandenen Mole, so ist bekanntlich nach dem Gesetz von van't Hoff:

$$C + c = \Delta \frac{q_0}{RT_0^2} \times 10^3,$$

wenn Δ die entsprechende Gefrierpunktserniedrigung, q_0 die in Erg gemessene latente Schmelzwärme des Eises, R die Gaskonstante, T_0 den Gefrierpunkt des reinen Wassers bezeichnet. Setzen wir im Mittel der Messungen von Regnault

$$q_0 = 79{\cdot}15 \times 422 \times 10^5 \text{ Erg},$$

da bei 0^0 $\quad 1 \text{ cal.} = 422 \times 10^5$ Erg

ist, ferner: $\quad R = 831{\cdot}46 \times 10^5,$

$$T_0 = 273,$$

so kommt: $\quad c + C = 0{\cdot}5391\, \Delta.$

Ich gebe nachstehend die von mir erhaltenen Resultate:

---

[1]) Diese Zeitschr. **35, 5** (1900).

[2]) Wied. Ann. **51,** 500 (1894); **57,** 495 (1896).

[3]) Inaug.-Dissert. Göttingen 1901.

c	Δ	C	$c \frac{\mu}{\mu_\infty}$
	Salzsäure (*Hausrath*).		
0·01395	0·04907	0·01296	0·01296
0·006954	0·02546	0·006771	0·006734
0·003050	0·01121	0·002993	0·002976
	Kaliumchlorid (*Loomis*).		
0·1	0·3445	0·08572	0·08641
0·05	0·1749	0·04429	0·04449
0·02	0·0709	0·01822	0·01844
0·01	0·0360	0·009407	0·09410
	Natriumchlorid (*Loomis*).		
0·1	0·34835	0·08779	0·08443
0·05	0·17653	0·04516	0·04391
0·02	0·07193	0·01878	0·01828
0·01	0·03674	0·00981 (?)	0·00935
	Natriumchlorid (*Hausrath*).		
0·02498	0·08917	0·02309	0·02268
0·01855	0·06658	0·01734	0·01704
0·01223	0·04423	0·01161	0·01139
0·006945	0·02543	0·006764	0·006572
	Ammoniumchlorid (*Loomis*).		
0·1	0·3434	0·08512	0·08509
0·05	0·1740	0·04380	0·04427
0·02	0·0711	0·01833	0·01839
0·01	0·0356	0·009191	0·009385
	Kaliumnitrat (*Loomis*).		
0·1	0·3314	0·07864	0·08284
0·05	0·1705	0·04191	0·04342
0·02	0·0703	0·01790	0·01821
0·01	0·0346	0·008652 (?)	0·009343
	Natriumnitrat (*Loomis*).		
0·1	0·3428	0·08480	0·08283
0·05	0·7122	0·04283	0·04340
0·02	0·0690	0·017197	0·01816
0·01	0·0355	0·009137	0·009313

Während für Salzsäure, Kaliumchlorid und Ammoniumchlorid die Übereinstimmung zwischen den aus den Gefrierpunktserniedrigungen und den aus dem Leitvermögen berechneten Ionenkonzentrationen eine recht befriedigende ist, zeigen sich hingegen für Kochsalz, sowie für die Nitrate des Kaliums und des Natriums bedenkliche Abweichungen, die meines Erachtens nicht einfach durch Versuchsfehler zu erklären

sind. Einzelne Werte von Loomis sind gewiss durch Versuchsfehler entstellt — ich habe dieselben mit einem Fragezeichen versehen — die Abweichungen für Natriumchlorid aber sind nicht hinwegzudeuten, da die beiden voneinander ganz unabhängigen Versuchsreihen von Loomis und Hausrath zu demselben Resultat geführt haben. Der Bruch $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ scheint daher in einzelnen Fällen, aber gewiss nicht ausnahmslos ein brauchbares Mass für den Dissociationsgrad abzugeben.

Hausrath hat mit noch verdünnteren Lösungen als die in die obige Tabelle aufgenommenen gearbeitet und ist dabei auf die merkwürdige und vom Standpunkt der Dissociationstheorie ganz unverständliche Erscheinung gestossen, dass die molekulare Depression statt sich dem Grenzwert 3·710 zu nähern, nach Erreichung eines Maximums wieder sinkt.

Da nun das van't Hoffsche Gesetz zu den best begründeten und zu den für Nichtelektrolyte best bewährten gehört, so verdienen die mit seiner Hilfe berechneten Ionenkonzentrationen unser volles Zutrauen. Gehorchen dieselben dem Gesetz:

$$\frac{C^2}{c - C} = k$$

für die Dissociationsisotherme? Eine Versuchsreihe von Hausrath für Kochsalz legt die Vermutung nahe, dass dem in der That für sehr verdünnte Lösungen so ist:

c	C	$\frac{C^2}{c-C}$
0·006945	0·006764	0·253
0·001223	0·01161	0·217
0·01855	0·01734	0·249
0·02498	0·02309	0·282

Für die drei verdünntesten Lösungen wäre demnach $\frac{C^2}{c-C}$ in der That eine Konstante, während bei dem Vorschreiten zu grösseren Konzentrationen das bekannte Ansteigen der „Dissociationskonstante" beginnt, wie die folgende Messungsreihe von Loomis erweist, die sich den Resultaten von Hausrath sehr gut anschliesst:

c	C	$\frac{C^2}{c-C}$
0·02	0·01878	0·289
0·03	0·02757	0·313
0·04	0·03636	0·363
0·05	0·04516	0·421
0·06	0·05414	0·500
0·07	0·06246	0·517

c	C	$\frac{C^2}{c-C}$
0·08	0·07099	0·559
0·09	0·07953	0·604
0·10	0·08779	0·631

Dasselbe findet man für die sämtlichen bisher durchgemessenen Elektrolyte.

Wir stehen also hier wieder vor dem alten Problem: Weshalb versagt das für Nichtelektrolyte und schwach dissociierte Elektrolyte in so weitem Umfang bestätigte Gesetz der Massenwirkung, sowie die Konzentration der freien Ionen einigermassen bedeutende Werte annimmt? Die Methode für die Bestimmung der Ionenkonzentrationen aus den Gefrierpunktserniedrigungen unterliegt keinem theoretischen Bedenken, wie etwa der Satz:

$$\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty};$$

es muss also notwendigerweise eine Störung bestehen, die bei der Ableitung der bisher benutzten einfachen Gesetze nicht berücksichtigt worden ist. Wir müssen demnach, wollen wir uns nicht mit Worten abspeisen, resolut vorgehen, und die Grundlagen unserer Theorie einer Prüfung unterziehen.

Die thermodynamische Theorie verdünnter Lösungen[1]) geht von der fundamentalen Voraussetzung aus, dass, wenn eine verdünnte Auflösung „n" Molekeln des Lösungsmittels, n_1, n_2, n_3 etc. Molekeln der gelösten Substanzen enthält, der gesamte Energieinhalt der Lösung U durch den linearen Ausdruck gegeben ist:

$$\frac{U}{n} = u + u_1\frac{n_1}{n} + u_2\frac{n_2}{n} + \cdots,$$

wo die Grössen „u" den von der Temperatur und dem Druck abhängigen, von den Grössen „n", also auch von den Konzentrationen vollkommen unabhängigen Energieinhalt je einer Molekel des Lösungsmittels, bezw. der gelösten Molekeln bezeichnen. Dieser Ausdruck — und dasselbe gilt für die das Gesamtvolum V der Lösung darstellende Summe — wird gültig sein, solange die Wechselwirkung zwischen den gelösten Molekeln unendlich klein ist, also vernachlässigt werden kann, da die in der obigen Formel figurierenden Grössen u nur die Energiegrössen geben, welche durch die Wechselwirkung der Molekeln des Lösungsmittels unter sich und mit den gelösten Molekeln bedingt sind. Diese vereinfachende Voraussetzung ist vollkommen legitim, solange es

[1]) Vergl. Planck, Thermodynamik 210ff.

sich um die verdünnte Auflösung elektrisch neutraler Partikeln handelt. Denn wir wissen, dass die intramolekularen Kräfte nur in sehr kleinen Entfernungen wirken, dagegen unmessbar klein werden, sowie sich die in Betracht kommenden Massenteilchen in endlichen Entfernungen voneinander befinden. Auf diesem Satz beruhen ja bekanntlich die sämtlichen Überlegungen, die zu den Sätzen der kinetischen Gastheorie geführt haben. Es will mir aber bei näherer Prüfung scheinen, als ob die fragliche Vereinfachung sehr ernstlichen Bedenken unterliegt, sowie wir unsere Betrachtungen auf elektrisch geladene Massenteilchen ausdehnen, insbesondere auf Massenteilchen, die mit so kolossalen Ladungen behaftet sind, wie wir es für die freien Ionen annehmen müssen. Wir werden ohne Bedenken die Wechselwirkung zwischen den elektrisch neutralen, also nicht dissociierten Molekeln, sowie die zwischen den freien Ionen und den nicht dissociierten Molekeln wie bisher vernachlässigen können. Für die freien Ionen aber, sowohl die gleich als die entgegengesetzt geladenen ist diese Voraussetzung nicht mehr selbstverständlich; im Gegenteil es ist sehr wahrscheinlich, dass dieselben auch in endlichen Entfernungen eine endliche, vielleicht sogar sehr namhafte elektrostatische Einwirkung aufeinander ausüben, dass also der obige Ausdruck für die Gesamtenergie einer verdünnten Auflösung unvollständig wird, sowie die letztere freie Ionen, also elektrisch geladene Massenteilchen enthält. Der Ausdruck für U müsste dann lauten:

$$\frac{U}{n} = u + u_1 \frac{n_1}{n} + u_2 \frac{n_2}{n} + \cdots$$

$$+ u_{11} \frac{n_1^2}{n^2} + u_{12} \frac{n_1 n_2}{n^2} + u_{22} \frac{n_2^2}{n^2} + \cdots$$

und ebenso müsste für das Gesamtvolum der Lösung gesetzt werden:

$$\frac{V}{n} = v + v_1 \frac{n_1}{n} + v_2 \frac{n_2}{n} + \cdots$$

$$+ v_{11} \frac{n_1^2}{n^2} + v_{12} \frac{n_1 n_2}{n^2} + v_{22} \frac{n_2^2}{n^2} + \cdots .$$

Sehen wir nun zu, wie sich die allgemeine thermodynamische Gleichgewichtsbedingung für den einfacheren Fall der verdünnten Auflösung eines binären Elektrolyten herausstellt. Wir setzen voraus, die Lösung enthalte:

n Molekeln des Lösungsmittels,
n_0 nichtdissociierte Molekeln,
n_1 Kationen,
n_2 Anionen.

Für die Gesamtenergie und das Gesamtvolum der verdünnten Auflösung setzen wir:

$$U = nu + n_0 u_0 + n_1 u_1 + n_2 u_2 + \frac{n_1^2}{n} u_{11} + \frac{n_1 n_2}{n} u_{12} + \frac{n_2^2}{n} u_{22},$$

$$V = nv + n_0 v_0 + n_1 v_1 + n_2 v_2 + \frac{n_1^2}{n} v_{11} + \frac{n_1 n_2}{n} v_{12} + \frac{n_2^2}{n} v_{22}.$$

Für alle Änderungen des Druckes und der Temperatur bei unveränderten Grössen „n" beträgt die Änderung der Entropie:

$$dS = \frac{dU + p\,dV}{T}$$

$$= n\left(\frac{du + p\,dv}{T}\right) + n_0\left(\frac{du_0 + p\,dv_0}{T}\right) + n_1\left(\frac{du_1 + p\,dv_1}{T}\right)$$

$$+ n_2\left(\frac{du_2 + p\,dv_2}{T}\right) + \frac{n_1^2}{n}\left(\frac{du_{11} + p\,dv_{11}}{T}\right) + \frac{n_2^2}{n}\left(\frac{du_{22} + p\,dv_{22}}{T}\right)$$

$$+ \frac{n_1 n_2}{n}\left(\frac{du_{12} + p\,dv_{12}}{T}\right)$$

$$= n\,ds + n_0\,ds_0 + n_1\,ds_1 + n_2\,ds_2 + \frac{n_1^2}{n} ds_{11} + \frac{n_2^2}{n} ds_{22} + \frac{n_1 n_2}{n} ds_{12}.$$

Daraus ergiebt sich durch Integration:

$$S = n(s + N) + n_0(s_0 + N_0) + n_1(s_1 + N_1) + n_2(s_2 + N_2) + \frac{n_1^2}{n}(s_{11} + N_{11}) + \frac{n_2^2}{n}(s_{22} + N_{22}) + \frac{n_1 n_2}{n}(s_{12} + N_{12}).$$

Die Grössen N, N_0, N_1 und N_2 sind von der Temperatur und dem Druck unabhängig, hängen aber von den Grössen „n" ab; N_{11}, N_{22} und N_{12} hingegen sind Konstanten.

Die Integrationskonstanten „N" können wir nach Planck bestimmen, da bei genügend hoher Temperatur und genügend niedrigem Druck die Entropie unserer verdünnten Auflösung in die eines vollkommenen Gases übergehen muss. Es wird dann:

$$s_{11} + N_{11} = s_{22} + N_{22} = s_{12} + N_{12} = 0$$

und:

$$N = k - R \log C,$$
$$N_0 = k_0 - R \log C_0,$$
$$N_1 = k_1 - R \log C_1,$$
$$N_2 = k_2 - R \log C_2.$$

Hier bezeichnen die Grössen k Konstanten, R ist die Gaskonstante und:

$$C = \frac{n}{\Sigma n}, \quad C_0 = \frac{n_0}{\Sigma n}, \quad C_1 = \frac{n_1}{\Sigma n}, \quad C_2 = \frac{n_2}{\Sigma n}$$

geben die molekularen Konzentrationen der betreffenden Massenteilchen. Setzen wir diese Werte ein, so wird:

$$S = n(s + k - R\log C) + n_0(s_0 + k_0 - R\log C_0) + n_1(s_1 + k_1 - R\log C_1)$$
$$+ n_2(s_2 + k_2 - R\log C_2) + \frac{n_1^{\,2}}{n}(s_{11} + N_{11}) + \frac{n_2^{\,2}}{n}(s_{22} + N_{22}) +$$
$$+ \frac{n_1 n_2}{n}(s_{12} + N_{12}).$$

Berechnen wir nun das Potential:

$$\Phi = S - \frac{U + pV}{T}$$

unter Benutzung unserer Werte für S, U und V; setzen wir ferner für alle zwar von der Temperatur und dem Druck abhängigen, von den Konzentrationen aber unabhängigen Grössen die Bezeichnungen:

$$\varphi = s - \frac{u + pv}{T} + k,$$

$$\varphi_0 = s_0 - \frac{u_0 + pv_0}{T} + k_0$$

ein, so erhalten wir:

$$\Phi = n(\varphi - R\log C) + n_0(\varphi_0 - R\log C_0) + n_1(\varphi_1 - R\log C_1)$$
$$+ n_2(\varphi_2 - R\log C_2) + \frac{n_1^{\,2}}{n}\varphi_{11} + \frac{n_2^{\,2}}{n}\varphi_{22} + \frac{n_1 n_2}{n}\varphi_{12}.$$

Die Bedingung für das Gleichgewicht ist:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n}\delta n + \frac{\partial \Phi}{\partial n_0}\delta n_0 + \frac{\partial \Phi}{\partial n_1}\delta n_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial n_2}\delta n_2 = 0.$$

Schränken wir nunmehr unsere Betrachtungen auf so verdünnte Lösungen ein, dass wir die Quadrate der Konzentrationen als unendlich klein vernachlässigen können, so wird:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} = \varphi - R\log C, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} = \varphi_1 - R\log C_1 + \frac{n_2}{n}\varphi_{12} + \frac{2n_1}{n}\varphi_{11},$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_0} = \varphi_0 - R\log C_0, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} = \varphi_2 - R\log C_2 + \frac{n_1}{n}\varphi_{12} + \frac{2n_2}{n}\varphi_{22}.$$

Setzen wir ferner mit Planck:

$$\delta n : \delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 = v : v_0 : v_1 : v_2,$$

so wird unsere Gleichgewichtsbedingung:

$$v\log C + v_0\log C_0 + v_1\log C_1 + v_2\log C_2 =$$
$$= \frac{v\varphi + v_0\varphi_0 + v_1(\varphi_1 + C_2\varphi_{12} + 2C_1\varphi_{11}) + v_2(\varphi_2 + C_1\varphi_{12} + 2C_2\varphi_{22})}{R},$$

da wir mit sehr grosser Annäherung:

$$\frac{n_1}{n} = C_1 \quad \text{und} \quad \frac{n_2}{n} = C_2$$

setzen können.

Aus dieser Gleichgewichtsbedingung ergiebt sich zunächst folgendes bemerkenswertes Resultat.

Bei der thermodynamischen Ableitung der Gesetze für die Dampfdruckerniedrigung, die Siedepunktserhöhung und die Gefrierpunktserniedrigung, handelt es sich immer nur um virtuelle Verschiebungen der Konzentration des Lösungsmittels zwischen den beiden Phasen. Es ist dann also zu setzen:

$$\nu = +1, \; \nu_0 = \nu_1 = \nu_2 = 0.$$

Diese Gesetze bleiben also dieselben, sie werden durch die Wechselwirkung der freien Ionen untereinander nicht alteriert. Unverändert bleibt aus demselben Grunde die Bedingung für das Gleichgewicht zwischen der verdünnten Lösung und dem reinen Lösungsmittel an einer für das letztere durchlässigen, für die gelösten Molekeln dagegen undurchlässigen Membran: also das van't Hoffsche Gesetz für den osmotischen Druck. Wollte man z. B. für einen supponierten osmotischen Vorgang eine Membran benutzen, die für die freien Ionen durchlässig, für die nicht dissociierten Molekeln dagegen undurchlässig wäre, so würde das Gesetz ein anderes sein.

Ganz verändert wird ferner die Gleichung für die Dissociationsisotherme. Für einen binären Elektrolyten ist:

$$\nu = 0, \; \nu_0 = -1, \; \nu_1 = \nu_2 = +1, \; C_1 = C_2.$$

Wir erhalten demnach die Gleichgewichtsbedingung:

$$\log \frac{C_1^2}{C_0} = \frac{\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_0 + 2\,C_1(\varphi_{11} + \varphi_{22} + \varphi_{12})}{R},$$

oder wenn wir:

$$\frac{\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_0}{R} = \log k, \quad \frac{2\,(\varphi_{11} + \varphi_{22} + \varphi_{12})}{R} = \log \lambda$$

setzen:

$$\frac{C_1^2}{C} = k\lambda^{C_1},$$

wo λ von der Wechselwirkung der freien Ionen aufeinander abhängt.

Bei Benutzung der früheren Bezeichnungen:

c für die Gesamtkonzentration,

C für die Konzentration der freien Ionen,

geht diese Gleichung über in:

$$\frac{C^2}{c - C} \lambda^{-C} = k.$$

Je kleiner die Konzentration der freien Ionen ist, je schwächer also der gelöste Elektrolyt dissociiert, oder je verdünnter die untersuchte Auflösung des stark dissociierten Elektrolyten ist, um so mehr wird sich die Exponentialgrösse dem Werte:

$$\lambda^0 = 1$$

nähern, mit um so grösserer Annäherung wird also die alte Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{C^2}{c - C} = k$$

erfüllt sein. Für grössere Werte von C kann aber dieses Gesetz nicht zutreffen, da λ^{-C} dann endliche Werte hat. Die oben durchgeführte thermodynamische Betrachtung lässt es daher ganz begreiflich erscheinen, weshalb für die drei verdünntesten Auflösungen von Kochsalz mit normaler Gefrierpunktserniedrigung, die Hausrath untersucht hat, der Bruch $\frac{C^2}{c - C}$ angenähert konstant ist, und zwar ergab sich im Mittel:

$$k = 0{\cdot}240.$$

Man findet nun sehr angenähert denselben Wert, wenn man an die aus den Messungsresultaten von Loomis berechneten Werte von $\frac{C^2}{c-C}$ die durch die neue Gleichung der Isotherme bedingte Korrektur anbringt.

c	C	$\frac{C^2}{c-C}$	$\frac{C^2}{c-C}\lambda^{-C}$
0·02	0·01878	0·289*	0·234
0·03	0·02757	0·313	0·229
0·04	0·03636	0·363	0·241
0·05	0·04516	0·421	0·253
0·06	0·05414	0·500	0·271
0·07	0·06246	0·517	0·255
0·08	0·07099	0·559	0·251
0·09	0·07953	0·604	0·246
0·10	0·08779	0·631*	0·234
		Mittel	0·246

Aus den beiden mit einem Sternchen versehenen Werten berechnet sich:

$$\log \lambda = 4{\cdot}91436.$$

Ich habe die sämtlichen Messungsreihen von Loomis in dieser Weise durchgerechnet und bin ausnahmslos auf dieselbe Gesetzmässigkeit geführt worden.

c	C	$\frac{C^2}{c-C}$	$\frac{C^2}{c-C}\lambda^{-c}$
	Kaliumchlorid.		
	log λ = 7·04483.		
0·01	0·009407	0·149*	0·128
0·02	0·018221	0·187	0·139
0·03	0·026873	0·231	0·149
0·035	0·031577	0·291	0·175
0·05	0·044286	0·343	0·167
0·10	0·08572	0·515*	0·128
			Mittel 0·148

Für das Kaliumchlorid liegt eine Messungsreihe von Abegg[1]) vor, deren Resultate sich denen von Loomis vollkommen anschliessen:

	Kaliumchlorid.		
	log λ = 6·06455.		
0·0237	0·0212	0·180*	0·134
0·0354	0·0313	0·239	0·154
0·0469	0·0407	0·267	0·152
0·0583	0·0502	0·311*	0·154
0·0697	0·0588	0·317	0·140
			Mittel 0·147
	Ammoniumchlorid.		
	log λ = 5·70706.		
0·01	0·009191 (?)		
0·02	0·018329	0·201	0·157
0·035	0·030984	0·240*	0·159
0·05	0·043800	0·309	0·174
0·10	0·08512	0·487*	0·159
	Kaliumnitrat.		
	log λ = 4·58858.		
0·01	0·008652 (?)		
0·02	0·017898	0·152*	0·126
0·025	0·021631	0·139	0·111
0·05	0·041914	0·217	0·146
0·10	0·07864	0·290*	0·126
	Natriumnitrat.		
	log λ = 9·11116.		
0·01	0·009137	0·097*	0·080
0·02	0·017197	0·106	0·074
0·025	0·021685	0·142	0·090
0·05	0·042830	0·256	0·104
0·10	0·08480	0·473	0·080

[1]) Diese Zeitschr. **20,** 207 (1896).

Ammoniumnitrat.

$\log \lambda = 7{\cdot}64214.$

c	C	$\frac{C^2}{c-C}$	$\frac{C^2}{c-C}\lambda^{-c}$
0·01	0·009299	0·123*	0·105
0·02	0·018113	0·174	0·126
0·025	0·022062	0·166	0·112
0·05	0·043639	0·299	0·139
0·10	0·08458	0·464*	0·105

Die neue Gleichung für die Dissociationsisotherme hat sich also mit grosser Annäherung als zutreffend erwiesen, wenigstens für das von Loomis und Abegg durchgemessene Gebiet der Konzentrationen.

Was in den stark verdünnten Lösungen, die Hausrath untersucht hat, das auffällige Sinken der molekularen Gefrierpunktserniedrigung herbeiführt, ist für mich vorläufig unerklärlich. Darüber werden hoffentlich weitere Messungen Aufschluss verschaffen.

Ist nun aber wirklich die Gleichung der Dissociationsisotherme für die stark dissociierten Elektrolyte zu modifizieren, so müssen natürlich alle mit Hilfe dieser Isotherme abgeleiteten Formeln über die Abhängigkeit des Dissociationszustandes von dem Druck, für die Dissociationswärme der Elektrolyte, für die Lösungswärme der Elektrolyte, für die Konzentration der isohydrischen Lösungen, für die Löslichkeitsbeeinflussung u. s. w. umgerechnet werden, wenn man sie auf stark dissociierte Elektrolyte anwenden will. Demselben Schicksal entgehen auch nicht die Nernstschen Formeln für die elektromotorische Kraft von Konzentrationselementen, denn auch diese stehen und fallen, wie bereits eingangs hervorgehoben wurde, mit der Gleichung der Dissociationsisotherme. Für schwach dissociierte Elektrolyte, für welche:

$$\lambda^c = \lambda^0 = 1$$

gesetzt werden kann, bleiben die Nernstschen Formeln streng gültig; für stark dissociierte Elektrolyte hingegen sind sie nur Näherungsformeln.

Die Formel von Arrhenius:

$$dE = \frac{mRT}{\varepsilon}\left(i\frac{dc}{c} + di\right),$$

ist für die notwendige Umrechnung die bequemste. Es ist:

$$i = \frac{c + C}{c},$$

also:

$$i\frac{dc}{c} + di = \frac{1}{c}\,d(c + C).$$

Nun folgt aus der Gleichung der Dissociationsisotherme:

$$\frac{C^2}{c - C} \lambda^{-c} = k;$$

durch Differentiation:

$$\frac{2CdC}{c - C} \lambda^{-c} - \frac{C^2 \log \lambda dC}{c - C} \lambda^{-c} - \frac{C^2 d(c - C)}{(c - C)^2} \lambda^{-c} = 0,$$

oder:

$$dc = \frac{2c - C}{C} dC - (c - C) \log \lambda dC,$$

und:

$$d(c + C) = \frac{2cdC}{C} - (c - C) \log \lambda dC,$$

so dass wir für die elektromotorische Kraft des Konzentrationselements erhalten:

$$dE = \frac{mRT}{\varepsilon} \left[\frac{2dC}{C} - \frac{c - C}{c} \log \lambda dC\right].$$

Nur wenn:

$$c - C = 0$$

ist, also für extrem verdünnte Lösungen starker Elektrolyte, in denen wir einen nahezu vollständigen Zerfall der gelösten Molekeln in ihre Ionen annehmen dürfen, bleiben die Nernstschen Formeln gültig. Für Lösungen endlicher Konzentration hingegen werden die wirklich gefundenen elektromotorischen Kräfte immer kleiner ausfallen als die nach den Nernstschen Formeln berechneten, da $\log \lambda$ für alle bisher untersuchten Elektrolyte positiv ist. Diese Differenz zwischen den gefundenen und den berechneten elektromotorischen Kräften muss um so grösser sein, je grösser der Unterschied zwischen den Konzentrationen der beiden Lösungen ist, welche gegeneinander geschaltet werden. Ich wiederhole, dass für sehr verdünnte Lösungen die einfachen Nernstschen Formeln unbedenklich angewendet werden können: schon bei dem Gegeneinanderschalten einer $^1/_{60}$- und $^1/_{600}$-norm. Lösung sind die Unterschiede zwischen den nach der ursprünglichen und den nach der modifizierten Nernstschen Formel berechneten elektromotorischen Kräfte so gering, dass sie gänzlich mit den zu erwartenden Versuchsfehlern zusammenfallen. Die kleine Inkorrektheit der Nernstschen Formel ist daher ganz ausser Stande, die grossen Abweichungen zu erklären, die zwischen den von mir gemessenen und den mit Hilfe des Bruches $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ berechneten elektromotorischen Kräften bestehen. An so grobe Versuchsfehler kann ich ferner um so weniger denken, als inzwischen mit Kalomelelektroden angestellte Messungen sehr angenähert dieselben Werte ergeben haben, wie die mit Silberchloridelektroden durchgeführten. Es muss also eine Erscheinung auftreten, die es erschwert, die der Theorie entsprechenden Verhältnisse experimentell zu verwirklichen. Für den

Kalomel habe ich mich davon überzeugt, dass er einer chemischen Einwirkung seitens der gelösten Chloride unterliegt. Es wäre nicht undenkbar, dass für das Chlorsilber etwas Ähnliches eintritt. Das alles bedarf noch gründlicher experimenteller Untersuchung, ehe man die mit Kalomel oder Chlorsilber gemessenen elektromotorischen Kräfte zu weiter gehenden theoretischen Schlüssen benutzen kann. Ich muss daher — es ist ja keine Schande, einen Irrtum einzugestehen — die sämtlichen in meiner ersten Mitteilung mit Hilfe der Nernstschen Formeln gezogenen Schlüsse vorläufig als nicht zwingend bezeichnen, da die Herstellung von Konzentrationselementen, die den Bedingungen der Theorie vollkommen entsprechen, eine sehr viel schwierigere Aufgabe zu sein scheint, als ich bisher glaubte. Ich gedenke, auf diese Frage in einem anderen Zusammenhange zurückzukommen. Was aber das viel diskutierte Problem der Gültigkeit oder Ungültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für stark dissociierte Elektrolyte anbelangt, so glaube ich in der That, dasselbe durch die vorstehenden Rechnungen und Überlegungen der Lösung näher gebracht, und dadurch eine lästige Lücke in dem Lehrgebäude der theoretischen Elektrochemie ausgefüllt zu haben.

Berlin, Mai 1901.

Referate.

109. Über einen Satz der kinetischen Gastheorie von Lord Kelvin (Nature 1901, 387). Wegen seiner Wichtigkeit sei der nachstehende kurze Bericht wörtlich wiedergegeben. „In der Sitzung der Roy. Soc. Edinb. vom 21. Jan. 1901 teilte Lord Kelvin eine Abhandlung über eindimensionale Illustrationen der kinetischen Gastheorie mit. In deren Verlauf kam er auf Waterstons Lehre von der Verteilung der Energie zwischen Molekeln von verschiedener Grösse, die er, obwohl sie von Maxwell, Boltzmann und anderen aufrecht erhalten wird, nicht nur für unbewiesen, sondern für falsch hält. Wird nachgewiesen, dass die Theorie in einem bestimmten Falle falsch ist, so ist bewiesen, dass sie nicht allgemein ist. Bei der Untersuchung der Stösse in einer Reihe von harten elastischen Kugeln, die gezwungen sind, sich in einer gegebenen Geraden hin und wieder zu bewegen, hatte er nach Durchrechnung von 300 aufeinander folgenden Stössen keinerlei Tendenz zu einem Zustande gefunden, bei welchem die mittlere Energie aller Massen gleich war. Wenn die Zeitdauer des Stosses unendlich klein angenommen wurde, so dass gleichzeitig nur zwei Kugeln in Berührung sein können, so war die Rechnung einfach genug; doch ändert die Aufgabe völlig ihren Charakter, wenn die Stosszeit als endlich angenommen wird, so dass gleichzeitig drei oder mehr Kugeln in Berührung sein können. Es wurde gezeigt, dass Undurchdringlichkeit keine notwendige Eigenschaft der Molekeln ist. Betrachten wir sie nach Boscovich als blosse Kraftzentren, so können sie beim Stosse einfach durcheinander gehen.“ *W. O.*

---

110. Über das System $Bi_2O_3—N_2O_5—H_2O$ von G. M. Rutten, mitgeteilt von J. M. van Bemmelen (Verh. Kgl. Ak. Amsterdam 1900, 196—203). Die Gleichgewichte, welche sich bei der Zersetzung des Wismutnitrats mit Wasser herstellen, sind in einigem Umfange untersucht und im Sinne der Phasenlehre erörtert worden. Als feste Phasen sind folgende nachgewiesen worden:

Z 10, d. h. das neutrale Salz $Bi_2O_3.3N_2O_5.10H_2O$;

Z 3, das neutrale Salz mit $3H_2O$;

Z 4, das neutrale Salz mit $4H_2O$;

Kolloides Hydrat des neutralen Salzes. Dieses verwandelt sich schnell freiwillig in Krystalle um;

B 1-2-2, das basische Salz $Bi_2O_3.2N_2O_5.2H_2O$;

B 1-1-2, das basische Salz entsprechender Zusammensetzung (die erste Zahl bedeutet die Mole Bi_2O_3, die zweite N_2O_5, die dritte H_2O;

B 1-1-1;

B 6-5-9: dies ist das gewöhnliche Magisterium Bismuthi;

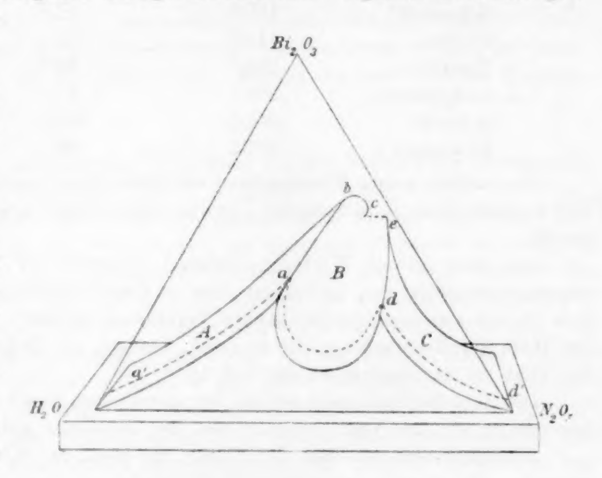
B 9-10-7;

B 2-1-1.

Die untersuchten Gleichgewichte sind in der beistehenden Figur mittels des üblichen dreiseitigen Diagramms dargestellt worden; nach hinten ist die Axe der steigenden Temperaturen ausgesetzt. Die Vorderfläche des Modells entspricht der Temperatur 7°, der am weitesten nach hinten belegene Punkt *b* der Temperatur 75·5°. Die gestrichelte Linie ist die Isotherme für 25°. Die Flächen des Modells geben die Zusammensetzung der flüssigen Phasen unter folgenden Bestimmungen.

Die Linie *abc* stellt die Gleichgewichte mit den beiden festen Phasen *B* 1-1-1 und *Z* 10 dar. Der Punkt *b* ist ein Temperaturmaximum, wo das Salz *Z* 10 scheinbar schmilzt; doch scheidet es gleichzeitig *B* 1-1-1 ab, so dass nur die Phase *Z* 10 verschwindet. Dann wird die Linie rückläufig. Über *c* hinaus ist sie nicht untersucht worden.

Die Linie *de* hat die festen Phasen *Z* 10 und *Z* 3.



Die Fläche *A* ist das Gebiet der Gleichgewichte mit der einzigen festen Phase *B* 1-1-1; die Fläche *B* gehört der festen Phase *Z* 10 an, die Fläche *C* endlich der festen Phase *Z* 3. Die anderen basischen Salze liegen im linken Teil von *A*, und ihre Gebiete sind noch unbekannt.

Aus der allgemeinen Gestalt der Gleichgewichtsfläche lassen sich zahlreiche Schlüsse auf die verschiedenen Reaktionen ziehen, die je nach Konzentration und Temperatur zwischen den verschiedenen Stoffen eintreten müssen; die entsprechenden Untersuchungen stehen noch grösstenteils aus. *W. O.*

---

111. Acetale mehrwertiger Alkohole von M. Delépine (Bull. Soc. Chim. 1900, 915—917).

Verbrennungswärme bei	konst. Volum	konst. Druck
Glykolformal	4094 K.	4096 K.
Glykolacetal	5582 K.	5588 K.
Erythritformal	7443 K.	7446 K.
Erythritacetal	10480 K.	10488 K.
Mannitformal	10832 K.	10835 K.
Mannitacetal	15369 K.	15381 K.

W. O.

---

112. Bestimmung der latenten Wärme einiger Nitrile und anderer organischer Verbindungen von W. Luginin (Arch. sc. phys. nat. **9**, 5—26. 1900). Die

ermittelten Werte sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt; sie gelten für 1 g Substanz.

	Siedepunkt	lat. Wärme	Konstante
Acetonitril	81·5°	170·7	19·7
Propionitril	97·2	134.4	20·9
Capronitril	156·5	88·1	19·9
Benzonitril	190·9	87·7	19·5
Pyridin	115·5	101·4	20·6
Piperidin	105·8	88·9	20·0
Acetophenon	200·7	77·2	19·4
m-Kresol	201·5	100·5	22·9
Essigsäure	119·2	89·8	13·7

Die sieben ersten Flüssigkeiten verhalten sich normal, und die in letzter Reihe verzeichnete Konstante der Troutonschen Regel hat ihren gewohnten Wert um 20.

Aus dem grossen Wert für *m*-Kresol entnimmt der Verf., dass dieser Stoff etwas polymerisiert ist, und findet dies in Übereinstimmung mit dem Umstande, dass es sich um eine hydroxylhaltige Verbindung handelt. Indessen müsste dann der Wert der Konstanten nicht so gross, sondern zu klein ausfallen, wie das in der That bei der Essigsäure der Fall ist.

Die Zahl für Essigsäure weicht von der älteren, durch Berthelot und Ogier bestimmten ab; der Verf. schreibt dies der grösseren Reinheit seiner Probe zu.

Bemerkenswert ist, dass die Nitrile, die nach der Methode der Oberflächenspannung als teilweise associierte Stoffe erscheinen, hier sich wie einfache verhalten. (Dies würde zu der Vermutung führen, dass die Polymerisationswärmen der betreffenden Stoffe von Null nicht sehr verschieden sind, falls hier nicht der als möglich anzusehende Fall vorliegt, dass beide Methoden verschiedene Werte der Molekulargrösse ergeben.) *W. O.*

---

113. Die Absorptionsspektren von Ammoniak, Methylamin, Hydroxylamin, Aldoxim und Acetoxim von W. N. Hartley und J. I. Dobbie (Journ. Chem. Soc. 1900, 318—327). Käufliches Ammoniak zeigt im Ultraviolett einen Absorptionsstreifen, der mit einer einfachen Konstitution in Widerspruch steht. Durch Umkrystallisieren von Ammoniumoxalat kann man ihn beseitigen und findet dann keine Absorption mehr. Die Verunreinigung besteht wahrscheinlich wesentlich in Pyridin.

Die anderen genannten Stickstoffverbindungen zeigten gleichfalls nur geringe Absorption; Methylamin fast keine, ebenso Hydroxylamin. Dagegen wird von Acetaldoxim das ultraviolette Ende des Spektrums bereits bei sehr geringer Konzentration ausgelöscht; beim Acetoxim ist die Wirkung fast die gleiche, nur etwas beträchtlicher. *W. O.*

---

114. Die Verbindung von Schwefeldioxyd mit Sauerstoff von E. J. Russel und N. Smith (Journ. Chem. Soc. 1900, 340—352). Abweichungen bei analytischen Arbeiten ergaben bei den zu ihrer Aufklärung unternommenen Versuchen, dass wenn man bei Gegenwart von Sauerstoff Schwefeldioxyd durch Manganperoxyd und ähnliche Stoffe absorbieren will, eine gewisse Menge des Dioxyds bei

gewöhnlicher Temperatur zu Trioxyd oxydiert wird. Am deutlichsten geschieht dies bei Pyrolusit, welcher bis 20% oxydieren kann. Die Wirkung hängt sehr von der Oberflächenbeschaffenheit des Oxyds ab und ist am grössten bei getrockneten, am geringsten bei frisch gefällten Oxyden. Gleichzeitig mit dieser Wirkung findet eine Verbindung des Oxyds mit dem Schwefeldioxyd statt; die letztere Reaktion kann allein eintreten (wie beim Bleiperoxyd), die erste nicht, so dass diese Katalyse von der gleichzeitigen chemischen Reaktion abhängig erscheint. Die Verbindung eines Gemisches von Schwefeldioxyd und Sauerstoff durch Platinbimsstein in der Hitze wird um so geringer, je trockener die Gase und der Kontaktstoff sind. *W. O.*

---

115. **Einfluss des nascierenden Zustandes auf die Verbindung des trockenen Kohlenoxyds mit Sauerstoff** von E. J. Russel (Journ. Chem. Soc. 1900, 361—371). Von dem Verf. und Dixon ist nachgewiesen worden, dass beim Explodieren von Kohlenoxyd mit Chlorperoxyd im trockenen Zustande nur ein Teil des Kohlenoxyds durch den entstehenden Sauerstoff oxydiert wird, obwohl die Temperatur sehr hoch ist; hier hat also der nascierende Zustand des Sauerstoffs keinen erheblichen Einfluss auf den Vorgang. Es sollte nun ermittelt werden, ob der nascierende Zustand des Kohlenoxyds einen solchen Einfluss habe. Hierzu wurde Kohlenoxysulfid benutzt, welches in der Hitze hauptsächlich in Schwefel und Kohlenoxyd zerfällt. Es zeigte sich, dass bei sehr vollständiger Trocknung zwar meist Explosion durch den Funken eintrat; in einem Falle erlöschte aber die Flamme, und in einem anderen trat keine Explosion ein. Niemals verbrannte das Kohlenoxyd vollständig; meist blieb ein Drittel des Gases unverändert, das andere Drittel zerfiel in Kohlenoxyd und Schwefel, und das letzte Drittel verbrannte. Doch hängen diese Verhältnisse von der erreichten Temperatur ab. Auch hier hat also der nascierende Zustand keinen erheblichen Einfluss.

Chlormonoxyd und Kohlenoxyd reagieren gleichfalls bei der Entzündung durch den Funken nicht vollständig, wenn sie getrocknet waren. Das gleiche gilt, wenn Sauerstoff und Kohlenoxyd beide sich im nascierenden Zustande befinden, wie bei der Wirkung von Chlorperoxyd auf Kohlenoxysulfid.

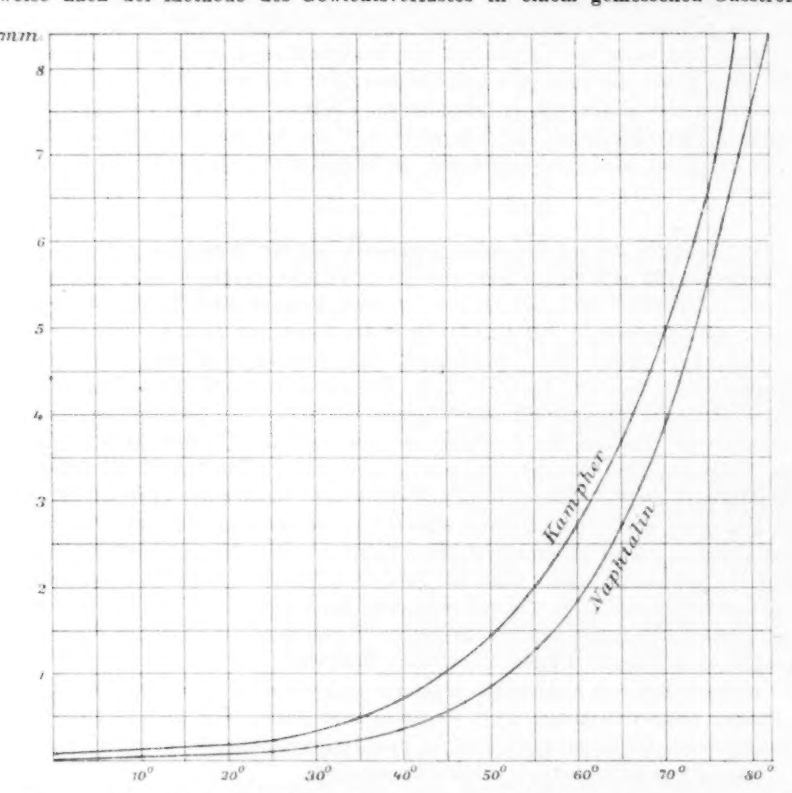
Mit reinem trockenen Sauerstoff verbrennt also Kohlenoxysulfid nicht. Spuren von Verunreinigungen bewirken Verbindung, die um so schneller verläuft, je mehr sie betragen. Kohlenoxysulfid und Stickoxydul verhalten sich ebenso, sind aber gegen Verunreinigungen viel empfindlicher. *W. O.*

---

116. **Bemerkung über die Brechung und das magnetische Drehvermögen des Hexamethylens, des Chlor- und des Dichlorhexamethylens** von S. Young und E. C. Fortey (Journ. Chem. Soc. 1900, 372—374). Die früher von Perkin bestimmten Konstanten des Hexamethylens, das durch Fraktionierung erhalten war, bezogen sich, wie sich inzwischen herausgestellt hat, auf ein unreines Material. Neue Messungen wurden daher von Perkin angestellt, als es gelang, den Stoff durch Erstarrenlassen zu reinigen, und die erhaltenen Werte sind für die magnetische Drehung 5·664, 7·489 und 8·930. Die nach den Analogien berechneten Zahlen sind 6·138, 7·617 und 8·920; sie sind also höher, als die beobachteten, und der Unterschied ist für das Hexamethylen selbst am grössten. *W. O.*

---

117. Der Dampfdruck des Naphthalins. Der Dampfdruck des Kampfers von R. W. Allen (Journ. Chem. Soc. 1900, 400—416). Der Dampfdruck wurde teilweise nach der Methode des Gewichtsverlustes in einem gemessenen Gasstrome,



teilweise statisch bestimmt; beide Verfahren ergaben gut übereinstimmende Werte. Die Ergebnisse sind weit niedriger ausgefallen, als man bisher angenommen hatte; sie lassen sich aus der beistehenden Figur entnehmen. *W. O.*

---

118. Spektrographische Studien über Tautomerie. Die Absorptionskurven der Äthylester der Dibenzoylbernsteinsäure von W. N. Hartley und J. J. Dobbie (Journ. Chem. Soc. 1900, 498—509). Je nachdem der fragliche Ester in der Keto- oder Enolform vorliegt, zeigt er ganz verschiedene Absorption im Ultraviolett. Insbesondere haben die beiden Ketoformen des Esters, die von Knorr erhalten worden waren, einen ausgeprägten Absorptionsstreifen, der bei der Enolform nicht vorhanden ist; letztere ergab ihrerseits eine viel weiter gehende Auslöschung. Liess man die alkoholische Lösung (in welcher die Untersuchung ausgeführt wurde) einige Stunden stehen, so war der Absorptionsstreifen der Enolform fast ganz verschwunden, entsprechend der Umwandlung in die Ketoform. Die Ergebnisse stimmen mit den chemischen von Knorr überein.

Die Abhandlung enthält genaue Angaben über die Lage und Beschaffenheit der Absorption, auf die verwiesen werden muss. *W. O.*

---

119. Die Kurven der Molekularschwingungen von Benzantialdoxim und Benzsynaldoxim von W. N. Hartley und J. J. Dobbie (Journ. Chem. Soc. 1900, 509—512). Beide Stoffe zeigen keinen Unterschied ihrer Absorptionsverhältnisse im Ultraviolett. *W. O.*

---

120. Die Dissociationskonstante des Azoimids (der Stickstoffwasserstoffsäure) von C. A. West (Journ. Chem. Soc. 1900, 705—707). In Übereinstimmung mit den (nicht in ihren Einzelheiten veröffentlichten) Messungen des Ref. wurde die Konstante $k = 0{\cdot}000018$ gefunden; aus der Zuckerinversion ergab sich 0·0000186.

Die Leitfähigkeit des Natriumsalzes ist 100·8 bei 32 l und 107·9 bei 1024 l; μ_∞ ist 109. *W. O.*

---

121. Denkrede auf Bunsen von H. Roscoe (Journ. Chem. Soc. 1900, 513—544). Durch seine langjährigen wissenschaftlichen und persönlichen Beziehungen zu Bunsen ist der Verf. der vorliegenden Gedächtnisrede mehr als irgend ein anderer in der Lage gewesen, ein anschauliches und treues Bild des Dahingeschiedenen der Nachwelt zu zeichnen. So ist denn auch ein höchst interessantes und wertvolles Dokument zur Geschichte der Wissenschaft entstanden, dem auch die anmutigen Züge des Humors nicht fehlen. *W. O.*

---

122. Die Zersetzung der Chlorate von W. H. Sodeau (Journ. Chem. Soc. 1900, 717—725). Die Arbeit ist eine Fortsetzung einer Reihe früherer Untersuchungen; sie hat insbesondere die Zersetzung des Bleichlorats zum Gegenstande und bringt weitere Belege für früher ausgesprochene allgemeine Auffassungen. *W. O.*

---

123. Über teilweise mischbare anorganische Lösungen von G. S. Newth (Journ. Chem. Soc. 1900, 775—778). Wenn eine gesättigte Lösung von Kaliumkarbonat mit Ammoniaklösung von etwa 33% vermischt wird, so bilden sich zwei nicht mischbare Schichten, deren Zusammensetzung von der Temperatur abhängt, und die bei 43° einen kritischen Lösungspunkt haben. Wird mehr Wasser zugesetzt, so sinkt dieser Punkt; dem Verf. ist es auch gelungen, wasserärmere Gemenge herzustellen, deren kritischer Punkt bis etwa 60° hinaufging.

In einem Nachtrage wird erwähnt, dass die Entstehung zweier Schichten unter diesen Umständen bereits 1864 von S. S. Proctor bemerkt worden ist; doch sind seine weiteren Angaben über das Verhalten solcher Gemenge unrichtig. *W. O.*

---

124. Elektrolyse der Stickstoffhydride und des Hydroxylamins von E. Ch. Szarvasy (Journ. Chem. Soc. 1900, 603—608). Die von den meisten Experimentatoren bei der Elektrolyse des Ammoniaks beobachteten sekundären Reaktionen können vermieden werden, wenn man grosse Stromdichten anwendet. Bei der Elektrolyse von Hydrazin und Stickstoffwasserstoffsäure werden die beiden Ele-

mente in den theoretischen Verhältnissen gewonnen. Hydroxylamin wandelt sich sehr schnell freiwillig um und giebt sekundäre Reaktionen.

Die Abhandlung enthält ausserdem die Beschreibung einer bequemen Ausführungsform der Wislicenusschen Darstellungsweise der Stickwasserstoffsäure, bez. ihres Natriumsalzes. *W. O.*

---

125. **Die Dampfdichte des trockenen Quecksilberchlorürs** von H. B. Baker (Journ. Chem. Soc. 1900, 646—648). Bei der Temperatur des siedenden Schwefels wurde die Dampfdichte in fünf Versuchen im Mittel gleich 470 gefunden, entsprechend der Formel Hg_2Cl_2, wenn der Apparat und die Substanz sorgfältig mit Phosphorpentachlorid getrocknet waren, während bei Trocknung mit Schwefelsäure allein nur der halbe Wert 237, entsprechend einer Dissociation in $HgCl_2$ und Hg auftrat. Im ersten Falle wurde vorhandenes Goldblatt nicht amalgamiert, während im zweiten reichlich metallisches Quecksilber erkennbar war.

Quecksilber zeigte fast die normale Dampfdichte 216 auch nach bester Trocknung.

Phosphorpentachlorid war sehr schwierig rein zu gewinnen, doch ist dem Verf. bereits geglückt, eine erheblich über dem gewöhnlichen Werte liegende Dichte zu beobachten, so dass die Dissociation jedenfalls geringer war, als sonst. *W. O.*

---

126. **Untersuchung der Absorptionsspektra von o-Oxykarbanil und seiner Alkylverbindungen unter Bezugnahme auf Tautomerie** von W. N. Hartley und J. J. Dobbie (Journ. Chem. Soc. 1900, 839—845). Vom *o*-Oxykarbanil leiten sich zwei isomere Äther ab, von denen einer als Laktam, der andere als Laktim auf-aufgefasst wird. Welche Konstitution dem Ausgangsstoffe zuzuschreiben ist, blieb zweifelhaft. Durch die Untersuchung der ultravioletten Absorption ergiebt sich, dass das *o*-Oxykarbanil fast dasselbe Spektrum hat, wie das Laktam oder der Ketoäther, während der andere Äther ein ganz abweichendes Spektrum zeigt. Der Schluss auf die Konstitution ergiebt sich hieraus von selbst. *W. O.*

---

127. **Ultraviolette Absorptionsspektren einiger Verbindungen mit geschlossener Kohlenstoffkette.** II. Dimethylpyrazin, Hexamethylen und Tetrahydrobenzol von W. N. Hartley und J. J. Dobbie (Journ. Chem. Soc. 1900. 846—850). Entsprechend den Analogien erwarteten die Verf., dass das untersuchte 2:5-Dimethylpyrazin, in welchem zwei Kohlenstoffe durch Stickstoff ersetzt sind, eine kräftige ultraviolette Absorptionsbande zeigen würde. Dies fand sich bestätigt, und die Abhandlung enthält die entsprechenden Messungen.

Die beiden anderen genannten Stoffe wiesen keine auswählende Absorption auf, entsprechend der Regel, dass nur den Abkömmlingen mit unverändertem Benzolkern eine solche zukommt. *W. O.*

---

128. **Die Überschwefelsäuren** von T. M. Lowry und J. H. West (Journ. Chem. Soc. 1900, 950—961). Wenn Wasserstoffperoxyd mit einem Überschuss von konzentrierter Schwefelsäure gemischt wird, so entsteht eine Verbindung der beiden, die „Carosche Säure", die sich vom Wasserstoffperoxyd dadurch unter-

scheidet, dass sie nicht mit Permanganaten reagiert. Die Verff. haben die Gleichgewichte bestimmt, welche sich zwischen Schwefelsäure, Wasser, Wasserstoffperoxyd und Überschwefelsäure bilden, indem sie die entstandene Menge der letzteren durch die oxydierende Wirkung auf Ferroion massen.

Bedeutet c_1 die Konzentration der Überschwefelsäure, c_2 die des Wasserstoffperoxyds, c_3 die der Schwefelsäure und c_4 die des Wassers, so finden sie, dass nahezu eine Gleichung von der Gestalt $c_1/c_2 = k(c_3/c_4)^4$ die Verhältnisse wiedergiebt. Bei der Berechnung zeigt sich indessen die „Konstante" k stetig in einem Sinne veränderlich, so dass sie ein weiteres Glied von Gestalt $(c_3/c_4)^2$ zufügen und dadurch zu der Formel gelangen $c_1/c_2 = 0{\cdot}63\,(c_3/c_4)^2 + 10{\cdot}96(c_3/c_4)^4$, die sehr gut stimmt. Hieraus wird geschlossen, dass zwei Reaktionen, eine vorwiegende vierter und eine Nebenreaktion zweiter Ordnung stattfinden. Dies wird der Bildung zweier verschiedener Überschwefelsäuren zugeschrieben; die Hauptverbindung ist $H_2O_2 + 4H_2SO_4 = H_2S_4O_{14} + 4H_2O$, während die Nebenverbindung $H_2O_2 + 2H_2SO_4 = H_2S_2O_8 + 2H_2O$ ist. (Es darf wohl ein Zweifel ausgesprochen werden, ob die Reaktion von Störungen so frei ist, um eine so weitgehende Benutzung der Beobachtungswerte zu gestatten.)

Die Verff. stützen ihre Ansicht, dass zwei verschiedene Überschwefelsäuren gebildet werden, auf die Verschiedenheit des Verhaltens ihrer Produkte gegen Anilin, mit welchem einerseits ein brauner Niederschlag, andererseits Nitrosobenzol gebildet wird. Erste Reaktion tritt in solchen Lösungen ein, wo die Diüberschwefelsäure vorherrscht, letztere in Lösungen mit vorherrschender Tetraüberschwefelsäure. *W. O.*

---

129. Zersetzung der Oxyamidosulfate durch Kupfersulfat von E. Divers und T. Haga (Journ. Chem. Soc. 1900, 978—984). In Anwesenheit von Cupriion zerfallen die Salze der Oxyamidoschwefelsäure zu Amidoschwefelsäure und die Zersetzungprodukte der unbekannten Dioxyamidoschwefelsäure. Der Zerfall tritt in der Siedehitze bereits bei sehr kleinen Kupfermengen ein und zeigt die Eigentümlichkeiten katalytischer Vorgänge. *W. O.*

---

130. Asymmetrische, optisch aktive Schwefelverbindungen von W. J. Pope und S. J. Peachey (Journ. Chem. Soc. 1900, 1072—1076). Durch Umkrystallisieren des bromkampfersulfonsauren Salzes des Methyläthylthetins ist es gelungen, diese Verbindung in zwei optisch aktive Thetine zu spalten. Zunächst ist die rechte Verbindung rein hergestellt und in verschiedenen Salzen gekennzeichnet worden. Das aktive Ion hat eine molekulare Drehung von 15°. *W. O.*

---

131. Dampfdrucke, spezifische Volume und kritische Konstanten von Diisopropyl und Diisobutyl von S. Young und E. C. Fortey. **Dampfdrucke, spezifische Volume und kritische Konstanten des normalen Oktans** von S. Young (Journ. Chem. Soc. 1900, 1126—1151). In gewohnter sorgfältiger und umfassender Weise sind die thermischen und Volumverhältnisse der genannten Kohlenwasserstoffe bestimmt worden. Die Untersuchung der erhaltenen Zahlen unter dem Gesichtspunkte der Regel von den korrespondierenden Zuständen ergiebt Abweichungen, die ähnlichen Charakter haben, wie die in früheren Fällen beobachteten. *W. O.*

---

132. Spezifische Gewichte der Halogene bei ihren Siedepunkten, sowie des Sauerstoffs und Stickstoffs von J. Drugman und W. Ramsay (Journ. Chem. Soc. 1900, 1228—1233). Die Molekularvolume der genannten Elemente sind:

Stickstoff	39·04
(Phosphor)	41·82
Sauerstoff	28·28
(Schwefel)	43·20
(Fluor)	34·30
Chlor	47·04
Brom	54·26
Jod	68·46

Die in Klammern eingeschlossenen Zahlen sind ältere Bestimmungen und nur zum Vergleich beigefügt. Aus einer Erörterung der Zahlen ergiebt sich, dass die Molekularvolume der freien Elemente am meisten den Atomvolumen in Verbindungen entsprechen, in denen diese Elemente ihre grösste Wertigkeit bethätigen. *W. O.*

---

133. Robert Mayers Entdeckung und Beweis des Energieprinzip von A. Riehl (Philos. Abh. Sigwart-Festschrift. Tübingen, J. C. B. Mohr 1900, 161—184). Die sehr lesenswerte Abhandlung hat den Zweck, nachzuweisen, dass R. Mayer sein Gesetz keineswegs spekulativ abgeleitet und begründet hat, sondern genau den Weg der exakten Naturforschung gegangen ist. Dies ist zwar für jeden Kenner der Mayerschen Schriften eine wohlbekannte Wahrheit; doch sind Irrtümer hierüber von so hochstehender Seite verbreitet worden, dass eine gelegentliche ausführliche Widerlegung wohl angebracht erscheint.

Gleichzeitig teilt der Verf. bemerkenswerte Untersuchungen über das allgemeine Verfahren in der Aufstellung von Naturgesetzen mit, die ihn zu der Ansicht führen, dass aus der Erfahrung allein ein solches nicht hergestellt werden könne; es sei noch eine Zuthat seitens der Denkgesetze erforderlich. Nach der Meinung des Berichterstatters sind die sogenannten Denkgesetze nur die allgemeinsten und am häufigsten benutzten Erfahrungssätze, denen natürlich ein gewisser subjektiver Anteil anhaftet, der in der Form liegt, in welcher diese Gesetze ausgedrückt worden sind. Diese Form könnte auch eine andere sein, ohne doch bei richtiger Anwendung zu anderen Ergebnissen zu führen. Doch ist hier nicht der Raum zu derartigen subtilen Untersuchungen.

Der Verf. schliesst mit folgenden Worten, die sich an die Erörterungen Mayers über die Auslösungserscheinungen knüpfen. „Vielleicht, dass die exakte Erforschung der Kontakteinflüsse und Auslösungen einen Weg eröffnet, um auch das rein Thatsächliche, das „Historische“ in der Zusammenordnung und im Verlauf der Dinge einem Gesetzbegriffe unterzuordnen, das formale oder, wie wir im Bereich der Willensvorgänge sagen, das teleologische Moment des Kausalzusammenhanges mit dem „substanziellen“, d. i. dem Satze von der Erhaltung der Energie, zu verbinden, und so über diesen letzteren hinauszugehen.“ *W. O.*

Elektrische Leitfähigkeit in Gasen, die von Kathodenstrahlen durchsetzt sind[1]).

Von

J. C. Mc Lennan.

(Mit 6 Figuren im Text.)

Obgleich die Thatsache lange bekannt ist, dass ein Gas leitend wird, wenn es von Kathodenstrahlen durchstrahlt wird, so sind doch die darauf bezüglichen Gesetze bis jetzt noch nicht untersucht worden.

Die Theorie dieser Erscheinung wurde durch die Annahme von J. J. Thomson und Rutherford[2]) gefördert, nach welcher ein Gas, das infolge einer Bestrahlung zu einem Leiter wird, in seiner ganzen Masse positive und negative Ionen bildet. Diese Ansicht wurde durch ihre Versuche mit röntgenisierten Gasen angeregt und durch die Versuche von Zeleny[3]) über denselben Gegenstand gefestigt. Die neuliche Arbeit von Rutherford[4]) über die Uranstrahlung giebt ein weiteres Beispiel für eine solche Erscheinung bei bestrahlten Gasen.

Der Gegenstand der Untersuchungen, welche in dieser Abhandlung beschrieben werden sollen, war, die Natur der Leitung in verschiedenen Gasen aufzuklären, wenn durch diese Kathodenstrahlen von bestimmter Stärke hindurch geschickt werden, um die Menge der erzeugten Ionen zu messen. Mit Rücksicht darauf arbeitete ich mit Kathodenstrahlen, die nach der Methode von Lenard an der Aussenseite der Entladeröhre entstehen, da mit ihnen leichter umzugehen ist, als mit den inwendig gebildeten.

Die Untersuchung enthält folgende Unterabteilungen:

1. Form der Röhre, die zur Erzeugung der Kathodenstrahlen benutzt wurde.
2. Ionisation durch Kathodenstrahlen.
3. Entladende Wirkung der Kathodenstrahlen.

---

[1]) Aus den Philos. Trans. of the Royal Society of London eingesandt vom Verfasser, deutsch von E. Brauer.

[2]) Phil. Mag. November 1896, 363.

[3]) Phil. Mag. Juli 1898, 120. [4]) Phil. Mag. Januar 1899, 109.

4. Die Ionisation rührt nicht von Röntgenstrahlen her.
5. Diskussion der Methoden zum Messen der in verschiedenen Gasen hervorgebrachten Ionisationen.
6. Beschreibung des benutzten Apparates.
7. Auseinandersetzung der Methode, die zur Vergleichung der Ionisation gewählt wurde.
8. Ionisation in verschiedenen Gasen bei demselben Drucke.
9. Ionisation in Luft bei verschiedenen Drucken.
10. Die Unabhängigkeit der Ionisation eines Gases von seiner chemischen Zusammensetzung.
11. Vergleich der durch Kathodenstrahlen und der durch Röntgenstrahlen erzeugten Ionisationen.
12. Zusammenfassung der Resultate.

1. Form der Röhre, die zur Erzeugung der Kathodenstrahlen gewählt wurde.

Zur Erzeugung der Strahlen wurde eine Abänderung der von Lenard[1]) empfohlenen Röhre, Fig. 1, benutzt. Die Scheibe *a*, welche das eine Ende bildete und das Aluminiumfenster trug, bildete die eine Elektrode (Anode). Um die Scheibe in ihrer Lage festzuhalten und zugleich diese Verbindungsstelle luftdicht zu bekommen, wurde zu Siegellack gegriffen, der sich sowohl auf das vorher erwärmte Glas als auch Metall auftragen liess, worauf die beiden Teile durch weniges Erwärmen und Zusammenpressen vereinigt wurden. Mit der Stichflamme eines Lötrohres wurde dann rings um die Fassung herumgegangen und dadurch etwaige Luftblasen entfernt. So hergestellte Verbindungen hielten beliebige Zeit.

Beim Eindichten des Aluminiumfensters kann man Marineleim benutzen; das gewöhnliche weiche Wachs des Handels erwies sich aber als brauchbarer. Besonders war dies der Fall, als die Versuche sich im Probierstadium befanden, und öfter Abänderungen nötig waren. Das Wachs schmilzt bei niedrigeren Temperaturen als der Marineleim und ist ausserdem weniger unangenehm zu behandeln. Ein Überzug davon auf dem Siegellack verhütet auch dessen Abspringen.

Wie in der Figur bezeichnet ist, war die Anode rings um die Öffnung des Fensters mit einem Vorsprung versehen. Dies war sehr bequem, wenn die Wirkung der Strahlen auf Luft in einem teilweise ausgepumpten Empfänger, wie z. B. *A*, geprüft werden sollte. Der

[1]) Wied. Ann. **51**, 225 (1894).

Empfänger war mit einem ähnlichen, aber grösseren Rande versehen. Dadurch, dass man die beiden ineinander steckte und eine Schicht Wachs anwandte, konnte leicht eine luftdichte Verbindung hergestellt werden, ohne der Verbindung des Aluminiumblattes mit der Scheibe zu schaden. Diese wurde dadurch erhalten, dass eine dünne Schicht Wachs auf die Messingscheibe gebracht und unter mässiger Erwärmung das Aluminiumblatt darauf gelegt wurde. Der ganze Raum innerhalb des hervorragenden Randes wurde dann mit einer dicken Wachsschicht bedeckt und nur der Mittelteil freigelassen.

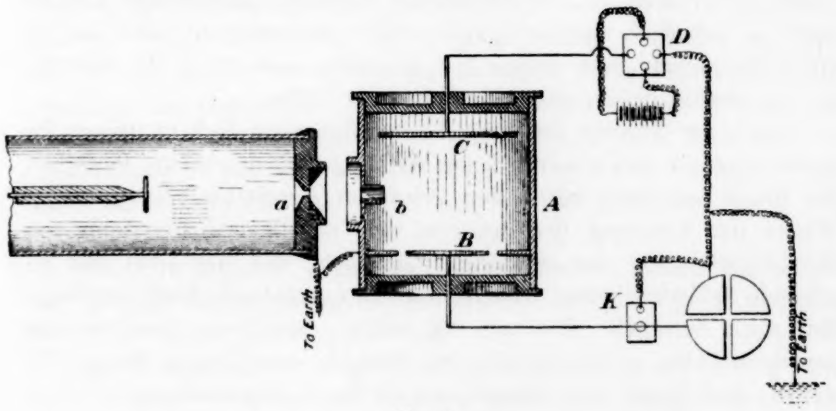


Fig. 1.

Bei allen Versuchen mit diesen Röhren war die Anode gut zur Erde abgeleitet, ebenso das positive Ende der Induktionsspule, die zur Erzeugung der Entladungen diente.

Was die Entfernung zwischen der Kathode und der Anode angeht, so stellte es sich heraus, dass es am besten sei, sie nicht zu klein zu machen. Anderenfalls wäre die Entladung in die Röhre gelangt, ehe die wirksame maximale Potentialdifferenz erreicht war. Die Geschwindigkeit der Verteilungen ändert sich, wie J. J. Thomson[1]) gezeigt hat, mit der Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden, und als eine Folge davon wurde eine intensivere Strahlung erhalten, wenn die Entfernung zwischen Anode und Kathode einigermassen beträchtlich war.

Bei Röhren mit kurzem Elektrodenabstand erlaubt der Vorschlag von McCleveland[2]), nach welchem eine Funkenstrecke eingeschaltet wird, die Strahlungsintensität stark zu erhöhen.

Das Blatt, das Lenard für das Aluminiumfenster benutzte, war

[1]) Phil. Mag. Oktober **1897**, 315. [2]) Proc. Roy. Soc. **61**, Nr. 373, S. 227.

0·003 mm dick. In Wirklichkeit ist es sehr schwer, ein solches Blatt frei von Löchern zu erhalten. Aluminium von etwa der dreifachen Dicke verhielt sich in der Beziehung viel besser. Die Induktionsspule, die bei diesen Versuchen benutzt wurde, war sehr kräftig, und da die Strahlung intensiv genug erhalten werden konnte, so wurde diese Dicke bei allen folgenden Versuchen angewandt.

2. Ionisation durch Kathodenstrahlen.

Es ist von Lenard[1]) gezeigt worden, dass Luft, die von Kathodenstrahlen durchsetzt ist, die Eigenschaft annimmt, elektrisierte Konduktoren zu entladen, wenn sie gegen solche geblasen wird, und dass sie diese Eigenschaft noch einige Zeit beibehält, auch wenn die Strahlen, die sie erzeugt haben, aufgehört haben zu wirken.

Nach der Theorie von Prof. Thomson ist die Luft in diesem Zustande ionisiert, und die entladende Wirkung wird durch eine Bewegung der Ionen des Gases gegen den geladenen Konduktor hervorgebracht. Wegen der Trennung der positiven und negativen Ionen kann eine Wiedervereinigung nur allmählich stattfinden, und dies giebt eine genügende Erklärung dafür, dass die Luft die entladende Kraft für einige Zeit noch beibehält. Um nun zu zeigen, dass diese positiven und negativen Ionen in einem von den Strahlen durchsetzten Raume entstehen, dazu diente der Apparat, der in Fig. 1 abgebildet ist.

Die von dem Aluminiumfenster *a* ausgehenden Kathodenstrahlen gelangten durch ein enges Rohr *b* in einen metallenen, zur Erde abgeleiteten Hohlraum *A*. *B* war eine Messingscheibe, die von einem Hartgummistück getragen wurde und von einem Schutzringe umgeben war. Ein Draht führte von dieser Elektrode zu einem Quadrantenpaar eines Elektrometers, und das andere Paar war zur Erde abgeleitet. Es wurde dafür Sorge getragen, den Draht und das Elektrometer durch ebenfalls abgeleitete Konduktoren vor elektrostatischer Induktion abzuschirmen. Die zweite Elektrode *C*, die ebenfalls auf einem Hartgummistück befestigt war, wurde durch einen Kommutator *D* mit einem der der beiden Pole einer Batterie kleiner Zellen verbunden, während der andere an die Erde angeschlossen war.

Die Röhre *b* wurde eng genommen und ragte ein kurzes Stück in den Hohlraum hinein, wodurch die Strahlen auf ein schmales Büschel beschränkt blieben und nicht zu den Elektroden gelangen konnten. Mittels des Schlüssels *K* konnte die Elektrode *B*, wenn nötig, zur Erde abgeleitet werden.

[1]) Wied. Ann. **63**, 253 (**1897**).

Mit Hilfe dieses Apparates wurde, ohne dass ein elektrisches Feld zwischen den Elektroden erzeugt worden war, bei der Erregung der Entladeröhre und Unterbrechung des Erdschlusses *K* gefunden, dass das Elektrometer eine geringe negative Ladung annahm, die jedoch sich nicht weiter vermehrte, sondern einen bestimmten Wert erreichte.

Mit der Annahme, dass die Kathodenstrahlen positive und negative Ionen im Gase erzeugen, lässt sich hierfür eine Erklärung leicht geben. Die Kathodenstrahlen bringen eine negative Ladung in das Gas und erregen ein Feld, welches eine Bewegung der negativen Ionen nach den Wänden des Hohlraumes und nach der Elektrode *B* zu verursacht. Die Ladung, welche diese bald erfährt, erregt jedoch ihrerseits ein Feld, und es wird ein Gleichgewichtszustand erreicht, wenn die der Elektrode zugeführte Ladung gleich ist der von ihr kommenden. Wurde jetzt jedoch *C* mit dem positiven Pol der Batterie verbunden, dann lud sich die Elektrode *B* positiv, wenn die Entladeröhre erregt wurde, und die Höhe, auf die das Potential stieg, hing von der Kapazität von *B* und von dem Elektrometer ab.

Wurde *C* mit dem negativen Pole der Batterie verbunden, so trat eine ähnliche Beeinflussung des Systems auf, nur dass die entstehende Ladung in diesem Falle negativ war.

Die Umkehrung des Vorzeichens der aufgespeicherten Ladung kann in einem Felde von wenigen Volt pro Zentimeter gezeigt werden: sie weist augenscheinlich auf das Bestehen von positiven und negativen Ionen in dem Gase hin. Da die Kathodenstrahlen ihrerseits eine negative Ladung mit sich führen, würde die Gegenwart dieser Träger in dem Hohlraum wohl die negative Ladung bei einem negativen Felde erklären. Bei einem posisiven Felde jedoch würden diese Träger zur Elektrode *C* hingezogen werden, und es erscheint dann unmöglich, zu erklären, wie unter diesen Umständen die Elektrode *B* eine positive Ladung annehmen kann, wenn man nicht annimmt, dass durch die Strahlen Ionen erzeugt werden.

3. Entladende Wirkung der Kathodenstrahlen.

Im Anschluss an die schon erwähnten Versuche von Lenard[1]) wurden Kathodenstrahlen auf einen geladenen Konduktor gerichtet, der von Luft unter Atmosphärendruck umgeben war. Dieser Konduktor bestand aus einem Draht, der zu einem Blattgoldelektroskop führte, und befand sich in einem Zinkkasten, der eine kleine Öffnung besass; diese

[1]) Wied. Ann. **63**, 253 (1897).

war mit einem Blatt Aluminium bedeckt, dass dünn genug war, die Strahlen hindurch gehen zu lassen. Das Ende dieses Drahtes wurde dem Fenster gegenüber gestellt und nahe demselben angebracht, doch so, dass er und auch das Elektroskop nicht unmittelbar im Wege der Strahlen waren. Der Kasten selbst war zur Erde abgeleitet und mit ihrem Fenster demjenigen der Entladeröhre gegenüber angebracht worden.

Mit diesem Apparate fand Lenard, dass positive und negative Ladungen in gleicher Weise vollständig mittels einer einzigen Entladung der Röhre zerstreut wurden, wenn die beiden Fenster bis zu 4 cm voneinander entfernt waren. Bei grösseren Entfernungen trat eine ähnliche, aber nur teilweise Entladung beider Arten Elektrizität ein, wenn dieselbe Strahlenmenge gebraucht wurde.

Dieser Ladungsverlust entstand ohne Zweifel durch die Ionisation in der den Konduktor umgebenden Luft. Das bekannte Verhalten eines ionisierten Gases jedoch würde zu der Erwartung eines davon verschiedenen Ergebnisses geführt haben, besonders mit Bezug auf die Wirkung, die bei kurzen Entfernungen der Fenster erhalten wurden. Wenn ein isolierter Metallkonduktor in Luft gebracht wird, die mit Röntgenstrahlen beleuchtet worden ist, so nimmt dieser Konduktor, wie Zeleny[1]) gezeigt hat, entsprechend der grösseren Geschwindigkeit, mit welcher die Ionen diffundieren, eine kleine negative Ladung an, während das Gas selbst mit einer positiven zurückbleibt. Wenn nun die Ionisationen in den beiden Fällen von derselben Natur wären, müsste man erwarten, dass in Lenards Versuch der Draht und das Elektroskop unter diesen Umständen schliesslich niemals vollständig entladen sein dürften, sondern zuletzt mit einer kleinen negativen Ladung zurückbleiben müssten. Wenn man sich ferner erinnert, dass die antreffenden Kathodenstrahlen selbst eine negative Ladung an den Draht bringen; so bildet dies einen weiteren Grund für die Erwartung eines solchen Ergebnisses.

Nun war aber das Blattgoldelektroskop, wie es von Lenard benutzt wurde (ein Modell von Exner) nicht für so kleine Potentialdifferenzen empfindlich und deshalb zum Nachweise und zur Messung derartiger Wirkungen nicht geeignet. Da die Erklärung seiner Ergebnisse mit diesem Mangel an Empfindlichkeit zusammen zu hängen schien, wurden seine Versuche wiederholt, wobei statt des Elektroskops ein Quadrantenelektrometer benutzt wurde.

Die Anordnung war so, wie Fig. 2 zeigt. Ein Kupferdraht, der in einer Scheibe A von demselben Material endigte, war durch Hartgummi

[1]) Phil. Mag. Juli 1898, 134.

von einer zur Erde abgeleiteten Kupferöhre *B* isoliert, durch welche er zum Elektrometer führte. An dieser Röhre war, wie die Figur zeigt, ein grosses Stück feinmaschiger Kupfergaze befestigt, welche die Scheibe vor elektrostatischer Induktion schützte. Ferner trug die Röhre *B* einen kurzen, konzentrischen Cylinder *a* aus Kupfer, der nach Wunsch verschoben werden konnte und dann das herausragende Ende des Drahtes und die Scheibe umgab.

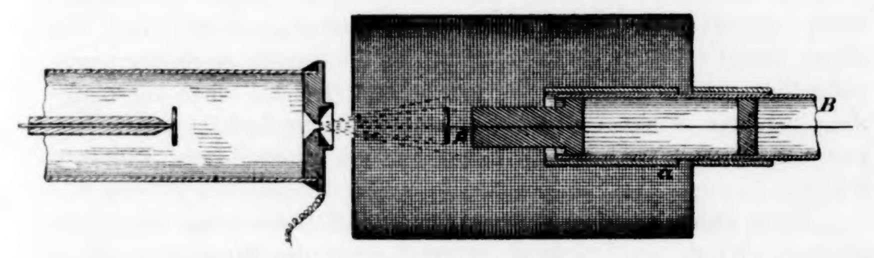


Fig. 2.

Beim Aufstellen des Apparates dem Aluminiumfenster gegenüber, so dass die Kathodenstrahlen auf die Scheibe fielen, stellte sich heraus, dass, obgleich die Strahlen eine Entladung positiver und negativer Elektrizität hervorriefen, doch in keinem untersuchten Falle eine negative Ladung auf der Scheibe und dem Drahte jemals vollständig zerstreut wurde.

Die negativen Ladungen fielen jedoch auf Endwerte, die in einigen Fällen durch Potentiale von der Ordnung 0·25 Volt dargestellt wurden, und blieben dann konstant. Im Falle einer anfänglichen positiven Ladung war die Entladung nicht nur vollständig, sondern die Scheibe erhielt schliesslich sogar die obige negative Ladung. Eine entsprechende ladende Wirkung wurde beobachtet, wenn keine anfängliche Ladung auf der Scheibe war.

Hierbei war die Scheibe zwei Einflüssen unterworfen, nämlich dem der Kathodenstrahlen, welche eine negative Ladung zu ihr heranführen, und dem des umgebenden ionisierten Gases, das als Konduktor wirkt und sie zu entladen sucht. Diese Entladung kann dann, auch in dem schon angeführten Falle, angesehen werden als Zeichen eines Gleichgewichtes, bei dem die Hinzuführung zur Scheibe gerade gleich der Fortführung von ihr ist.

Da das elektrische Feld, das durch eine gegebene Ladung auf der Scheibe erzeugt wird, mit der Entfernung zwischen ihr und benachbarten Konduktoren von anderem Potentiale variieren würde, so würde die Fort-

leitung vom Drahte folglich vermehrt oder vermindert, je nachdem ein zur Erde abgeleiteter Konduktor nahe an die Scheibe gebracht oder weiter von ihr entfernt würde. Wenn also ein Mittel vorgesehen wäre, in dieser Weise die Fortleitung zu ändern, ohne die Intensität der auf die Scheibe stossenden Strahlen zu ändern, dann könnte der Wert dieser schliesslichen Ladung bestimmten Abänderungen unterworfen werden.

Der verschiebbare Cylinder *a* gab ein Mittel an die Hand, diesen Versuch auszuführen. Sobald nach Erregung der Röhre ein Dauerzustand erreicht war, wobei der Cylinder zurückgeschoben war, und dieser darauf vorwärts über den Draht und die Scheibe geschoben wurde, nahm die negative Entladung plötzlich ab und erreichte einen konstanten, aber kleineren Wert. Um den früheren Wert der Ladung wieder herzustellen, genügte es, den Cylinder in seine frühere Lage zurückzuschieben.

Einen anderen einfachen Beweis lieferte die Anwendung eines Luftstromes. Wurde ein Luftstrom gegen die von den Strahlen getroffene Scheibe senkrecht zu der Strahlenrichtung geblasen, so wuchs die Ladung plötzlich zu einem anderen Schlusswerte an und ging beim Aufhören des Luftstromes auf ihren früheren Wert zurück.

Da die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen von J. J. Thomson[1]) von der Ordnung 10^{10} ccm/sek. geschätzt wird, so ist es klar, dass ein gewöhnlicher Strom nur sehr geringen Einfluss auf diese Überträger haben kann. Andererseits ist die Geschwindigkeit der Ionen in röntgenisierter Luft von Rutherford[2]) zu ungefähr 1·6 cm/sek. gefunden worden, und zwar in einem Felde von einem Volt auf 1 cm, also von der Grössenordnung des Luftstromes. In dem beschriebenen Versuche war daher die Wirkung des Luftstromes die, dass die Fortleitung von der Elektrode durch die Entfernung des ionisierten Gases vermindert wurde; da nun die Intensität der Strahlen, welche auf die Scheibe trafen, unverändert blieb, so brachte dies notwendigerweise eine Vermehrung der Restladung hervor. Diese Vermehrung ging jedoch nicht unbeschränkt weiter, sondern hörte auf, sobald das Feld, das sich nunmehr ausbildete, genügend im stande war, die Wirkung des Luftstromes zu neutralisieren; daher rührt der zweite beständige Wert für die Ladung.

Ein anderes Mittel, diese Restladung zu vermehren, bestand in der Entfernung der die Elektrode umgebenden Luft. Um dies zu zeigen, wurde die Drahtgazehülle von dem Apparate fortgenommen und die

[1]) Phil. Mag. Oktobor 1897, 315.
[2]) Phil. Mag. November 1897, 436.

umgebende Metallröhre vorgeschoben und mit Siegellack an der Anode der Entladeröhre befestigt. Diese Anordnung ist in Fig. 3 dargestellt.

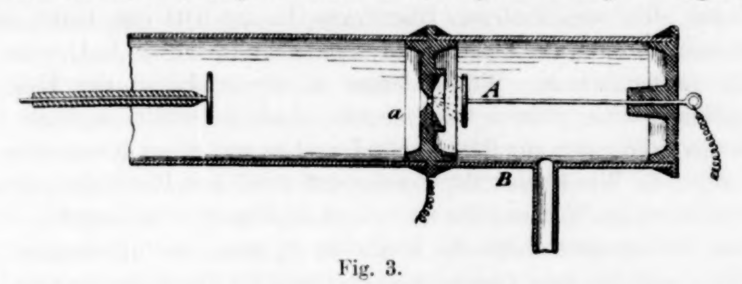


Fig. 3.

Mit diesem Apparate wurde gefunden, dass bei fortschreitender Evakuierung der Kammer *B* die auf der Elektrode *A* befindliche negative Ladung allmählich wuchs, bis schliesslich bei einem sehr guten Vakuum eine momentane Entladung der Strahlen genügte, ihr Potential über den Bereich des Elektrometers hinaus zu steigern. Dies Ergebnis bestätigt also die Auseinandersetzung, die oben über die entladende Wirkung der Strahlen gegeben wurde. In einer kürzlich von Lenard[1]) veröffentlichten Arbeit wird diese ladende Wirkung der Kathodenstrahlen in einem hohen Vakuum beschrieben, aber ihr Zusammenhang mit der die Elektrode umgebenden ionisierten Luft wird darin nicht gegeben. Aus den eben beschriebenen Versuchen geht klar hervor, dass, während diese Wirkung unmittelbar auf der Thatsache beruht, dass die Kathodenstrahlen eine negative Ladung mit sich führen, die Grösse der in allen Fällen erreichten Wirkung in hohem Grade von dem entgegengesetzten Einflusse abhängt, der durch das ionisierte Gas ausgeübt wird, was die von den Strahlen getroffene Elektrode umgiebt.

4. Ionisation beruht nicht auf Röntgenstrahlen.

Es ist von einigen gelehrt worden, dass die von den Kathodenstrahlen erzeugte Ionisation durch die Röntgenstrahlen hervorgerufen würde, die zugleich durch das Fenster ausgesandt werden. Die Versuchsergebnisse stehen jedoch dieser Ansicht vollständig entgegen.

Zur Untersuchung dieses Punktes wurde ein dem in Fig. 3 gezeichneten ähnlicher Apparat gewählt. Verschieden dicke Aluminiumblätter wurden der Reihe nach als Fenster angewandt, und die Luft in der Kammer *B* wurde unter einem genügend niedrigen Drucke gehalten, damit nur wenig der aus dem Fenster kommenden Strahlung

[1]) Wied. Ann. **63**, 253 (1897).

absorbiert würde, und doch genügend hoch, dass eine beträchtliche Leitfähligkeit zustandekam, wenn sie ionisiert wäre.

Bei den verschiedenen Blattdicken bis zu 0·04 mm herab stellte sich heraus, dass die Elektrode *A* sich nicht irgendwie lud, wenn die Röhre erregt wurde. Wurde ferner in diesen Fällen der Elektrode unabhängig eine positive oder negative Ladung erteilt, so blieb diese bestehen, wenn sich die Röhre entlud, und es trat keine Zerstreuung der Ladung ein. Wurde aber das Fenster von 0·008 mm Blattdicke gemacht, so resultierte als Wirkung die im vorigen Abschnitte beschriebene. Unter diesen Bedingungen nahm die Elektrode *A*, wenn sie ursprünglich eine positive oder negative Ladung trug, schliesslich einen Dauerzustand an, in welchem sie eine bestimmte negative Ladung besass, deren Wert, wie schon auseinandergesetzt wurde, von dem Drucke der Luft in der Kammer *B* abhing. Da keine Abnahme der Ladung auf der Elektrode beobachtet wurde, wenn das Aluminiumfenster 0·04 mm dick war, so scheint der Schluss gerechtfertigt zu sein, dass, wenn Röntgenstrahlen unter diesen Umständen überhaupt vorhanden sind, sie ausserordentlich schwachen Charakter besitzen. Wenn Röntgenstrahlen von nur sehr mässiger Intensität in die Kammer gelangt wären, würde eine Zerstreuung der Ladung aufgetreten sein, welche hätte beobachtet werden können. Thatsächlich war das Aluminiumblatt bei meinen Versuchen ungefähr 0·008 mm dick, und es wurde damit intensive Ionisation beobachtet. Nach dem bekannten Charakter der Röntgenstrahlen war es ganz unmöglich, dass diese grosse Ionisation durch Strahlen erzeugt würde, die durch eine Aluminiumschicht von 0·032 mm — des Dickenunterschiedes der beiden Fenster — absorbiert werden konnten.

Ferner erklärt eine gewöhnliche Fokusröhre die Thatsache sehr gut, dass die entstehenden Röntgenstrahlen in reichem Masse von der Oberseite der Antikathode ausgehen, auf welche die Kathodenstrahlen fallen, während die Strahlung, die von der entgegengesetzten Seite zu kommen scheint, immer sehr schwach ist. Die jetzt allgemein angenommene Theorie ist, dass die Röntgenstrahlen elektromagnetische Wellen sind, die durch den Äther gesandt werden, wenn die bewegten elektrisierten Teilchen, welche die Kathodenstrahlen ausmachen, plötzlich aufgehalten werden. Wenn die in der Fortpflanzungsrichtung der Kathodenstrahlen ausgesandte Röntgenstrahlung sehr schwach war, sobald diese Überträger durch ein 0·04 mm dickes Blatt aufgehalten waren, so erscheint es nahezu unmöglich, dass eine starke derartige Strahlung von jenen Überträgern hervorgerufen werden kann, welche durch ein dünneres Blatt, ohne aufgehalten zu werden, hindurchgehen.

Die Leitfähigkeit, die in einem Gase durch Kathodenstrahlen erzeugt wird, ist überdies weit grösser als die von den stärksten Röntgenstrahlen erzeugte. Um einen unmittelbaren Vergleich anzustellen, wurden über die durch beide Strahlungen in derselben Kammer hervorgerufene Ionisation Messungen angestellt, und die folgende Aufstellung giebt ihre respektiven Wirksamkeiten an. Bei Anwendung des in Fig. 1 gezeichneten Apparates wurde gefunden, dass unter der Wirkung von Kathodenstrahlen mit einer sättigenden Feldintensität die Elektrode *B*, die eine Kapazität von 750 elektrostatischen Einheiten besass, in 15 Sekunden eine Ladung annahm, die durch 300 Teilstriche einer willkürlichen Skala dargestellt wurde. Darauf wurde eine Röntgenstrahlen-Fokusröhre, die sehr starke Strahlen aussandte, an Stelle der Röhre für Kathodenstrahlen benutzt und durch einen Induktionsapparat von 50 cm Funkenlänge erregt. Unter diesen Umständen und mit demselben Felde, welches auch in diesem Falle ein sättigendes war, wurde eine Kapazität von 150 elektrostatischen Einheiten in einer Minute auf einen Betrag geladen, der 20 Teilstrichen derselben Skala entsprach. Dieser Fall, der zu den extremen gerechnet werden muss, zeigt, dass die Ionisation infolge der Kathodenstrahlen ungefähr dreihundertmal so gross ist als wie infolge einer intensiven Röntgenstrahlung. In der vorliegenden Untersuchung müssen diese Strahlen, selbst wenn sie die Kathodenstrahlen begleiteten, sehr schwach gewesen sein, und können daher nur einen ionisierenden Einfluss ausgeübt haben, der ausser Betracht gelassen werden kann.

Die bekannte Wirkung des magnetischen Feldes bot sich natürlich als ein Mittel dar, die Kathodenstrahlen aus den sie begleitenden Röntgenstrahlen abzusondern. Die Intensität der Kathodenstrahlen sinkt jedoch schnell infolge ihrer grossen Absorption durch die Luft, und aus dem Grunde war es notwendig, die Kammer, in welcher die Ionisation gemessen werden sollte, dicht auf die Entladeröhre aufzusetzen. Bei diesen Bedingungen wurde es unmöglich, die Strahlen ausserhalb der Röhre abzulenken, ohne sie zugleich auch innen abzulenken. Diese Schwierigkeit machte in der Folge den Beweis unentschieden, und die Methode musste verlassen werden.

5. Diskussion der Methoden zum Messen der Ionisation in verschiedenen Gasen.

Bei der Konstruktion der Röntgenröhren wird die Entfernung von Gasen aus den Elektroden und der Innenwand des Glases durch die Anwendung von Wärme auf die Röhre erleichtert. Bei den Lenard-

röhren jedoch sind die Verbindungen aus Wachs, und die schliessliche Erreichung der Evakuierungsstufe kann nicht durch Anwendung dieses Mittels beschleunigt werden. Es wurde daher so verfahren, dass eine Röhre an die Quecksilberpumpe angeschlossen und evakuiert wurde, während sie entladen wurde. Nachdem dies einige Stunden gedauert hatte, wurde der Strom unterbrochen und die Evakuierung so lange fortgesetzt, bis nur Spuren von Gas herauskamen. Wurde nun die Röhre erregt, so stellte sich das Vakuum als genügend hoch heraus, dass die erzeugten Kathodenstrahlen das Aluminiumfenster durchdringen konnten. Nachdem der Strom kurze Zeit gelaufen war, sammelte sich eine kleine Menge Gas in der Röhre an, und der Druck stieg so hoch, dass die Strahlen aufhörten, sich nach aussen fortzupflanzen. Nachdem auch diese Luft noch entfernt worden war, wurde das Vakuum wieder gut, und die Strahlen stellten sich mit ihrer ursprünglichen Intensität wieder ein. Da die ionisierende Kraft der Strahlen ziemlich gross war, wurden für eine genaue Messung genügend grosse Ladungen leicht erhalten, auch wenn die Röhre nur für kurze Zeitperioden erregt wurde. Bei Anwendung dieses Verfahrens wurden befriedigende Resultate erhalten und mancher Zeitverlust vermieden.

Wegen dieses Herabgehens der Wirkung der Entladeröhre war es unmöglich, beim Vergleich der Ionisationen in zwei verschiedenen Gasen einen Apparat mit einer einzelnen Kammer wie den in Fig. 1 gezeichneten zu benutzen. Um richtige Ergebnisse zu erhalten, war es nötig, entweder eine konstante Strahlenquelle zu besitzen oder sonst die Möglichkeit zu haben, die relativen Intensitäten der bei den verschiedenen Gasen benutzten Strahlen zu bestimmen.

Eine Methode, die sich darbot, war die Anwendung zweier Kammern wie in Fig. 1 hintereinander. Durch Einfügung einer dünnen Aluminiummembran zwischen beiden konnte in jede von ihnen ein anderes Gas gebracht werden. Es wurde bei dieser Anordnung vermutet, dass die Ionisation in der ersten Kammer in einem konstanten Verhältnisse stehen würde zu der in der zweiten. Aber diese Vermutung bestätigte sich nicht, und ferner war bei der starken Absorption der Kathodenstrahlen der Betrag der Ionisation in der ersten Kammer so sehr viel grösser als in der zweiten, dass auch bei konstantem Ionisationsverhältnis die Methode nicht im geringsten befriedigend gewesen wäre.

Dies führte zu einem Versuche, die beiden Empfänger parallel zu schalten. Obgleich die Kathodenstrahlen beim Austritt aus dem Fenster sehr stark divergieren, so machten doch mechanische Schwierigkeiten

es unmöglich, in jede Kammer einen Teil der heraustretenden Strahlen gelangen zu lassen, und so wurde zur Anwendung von zwei Fenstern geschritten. Von einer einzigen grossen Scheibe als Kathode empfing jede der Kammern ein Strahlenbündel. Das Verhältnis der Strahlungen jedoch, wie es an den durch sie hervorgerufenen Ionisationen gemessen wurde, blieb nicht konstant, sondern variierte sehr unregelmässig. Die Erklärung davon findet sich wahrscheinlich in einer Arbeit von A. A. C. Swinton[1]), worin er auseinandersetzt, dass diese Überträger in einem Hohlkegel von der Kathode ausgehen, und dass die Dimensionen eines solchen Strahlenkegels mit dem Evakuierungsgrade der Röhre sehr variieren. Überdies waren die Aluminiumfenster exzentrischen Stellen der Kathode gegenüber, und das Verhältnis der Intensitäten der beiden Strahlenbündel war auf diese Weise durch geringe Änderungen in den Strahlungsrichtungen innerhalb der Röhre stark beeinflusst. Darauf wurde eine aus zwei kleinen Scheiben gebildete Kathode versucht; die damit erhaltenen Resultate waren befriedigend. Das Verhältnis der Entladungen aus den beiden Fenstern war in diesem Falle ganz konstant, und es konnten daher die Messungen mit Vertrauen angestellt werden. Die Hauptschwierigkeit der Untersuchung war auf diese Weise überwunden, und die Methode wurde nun angewandt, um u. a. Kenntnis zu erlangen: 1. über die Absorption der Strahlen, 2. über die durch sie hervorgerufenen Ionisationen in Luft bei verschiedenen Drucken, und 3. über die relativen Ionisationen in verschiedenen Gasen.

6. Beschreibung des benutzten Apparates.

Ein Bild des Apparates ist in Fig. 4 gezeichnet, und die Art, in welcher die Verbindungen gemacht werden, ist in Fig. 5 dargestellt. Die Erregerröhre war wenig grösser als 3 cm im Durchmesser. Die beiden Scheiben der Kathode waren jede etwa 1 cm im Durchmesser und standen mit ihren Mittelpunkten direkt den Aluminiumfenstern gegenüber. Der Teil des Apparates, in welchen die Ionisationen gemessen wurden, bestand aus zwei Kammern *A* und *B*, jede von Messing und in der Form ähnlich der in der Fig. 1 gezeichneten. Die beiden Elektroden *C* und *D* wurden in ihrer Lage durch Hartgummistücke festgehalten, welche die Enden der Empfänger abschlossen und gleichzeitig als Isolator dienten.

Bei jedem Versuche wurden die Empfänger selbst zur Erde abgeleitet und zu Anfang auch die Elektroden *C* und *D*. Da die elektro-

[1]) Proc. Roy. Soc. **69**, 79 (1897).

statische Induktion in der Nachbarschaft der Entladeröhre ziemlich gross war, wurde es notwendig, besondere Vorsichtsmassregeln wegen der Verbindung mit der Erde zu treffen. Es wurden nur Drähte von geringem Widerstande benutzt, und diese wurden zur Wasserleitung geführt und alle Verbindungen sorgfältig verlötet.

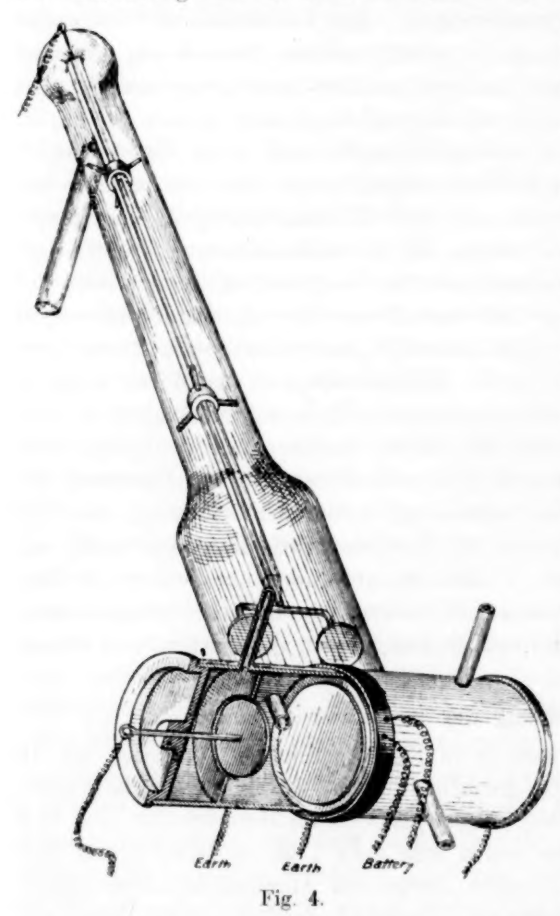


Fig. 4.

Die beiden Kammern waren durch eine Hartgummischeibe getrennt, an deren Seitenflächen dünne Messingscheiben *a* und *b* befestigt waren. Mittels zweier Zuleitungsdrähte, die durch das Hartgummistück nach aussen zu einer Batterie *E* geführt waren, konnten diese Platten auf irgend ein gewünschtes, hohes oder niedriges Potential gebracht werden. Da die Elektroden und die Wände des Empfängers zur Erde abgeleitet waren, gab dies ein Mittel an die Hand, in jeder Kammer ein Feld herzustellen, welches leicht geändert werden konnte. Diese Felder selbst waren überdies vollständig geschieden, da jede Scheibe als Schirm gegen eine von der anderen herkommende Einwirkung diente.

Jede der Kammern war mit einem hervorragenden Ringe versehen, der genau über einen entsprechenden an der das gegenüberliegende Fenster umgebenden Anode passte. Durch Überziehen dieser Verbindungsstellen mit Wachs wurden die Kammern nicht nur luftdicht gemacht, sondern auch vollständig voneinander getrennt.

Bei dem benutzten Apparate betrug der Durchmesser der beiden

Kammern *A* und *B* ungefähr 3 cm und die Entfernung zwischen jeder der beiden Elektroden und der ihr entsprechenden Platte *a* oder *b* ungefähr 1·6 cm. Der Durchmesser der engen Cylinder, welche die Strahlen in die Kammer eintreten liessen, waren 3 mm, und die Entfernung zwischen den Aluminiumfenstern und den Mittelpunkten des elektrischen Feldes betrugen ungefähr 2 cm.

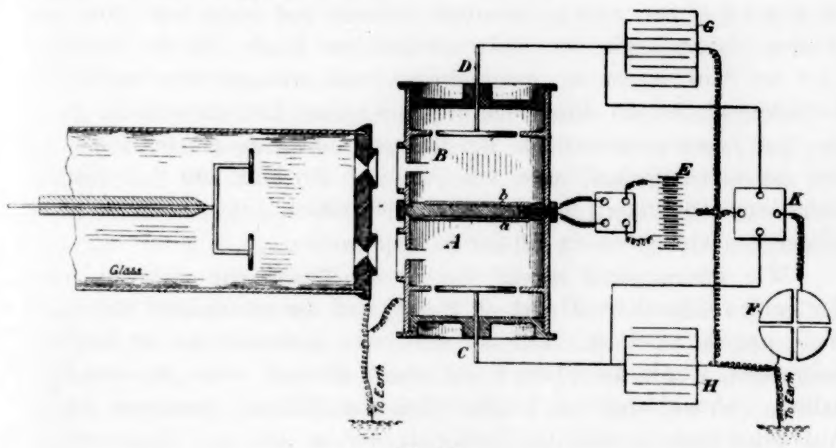


Fig. 5.

Jede Elektrode war mit einem Luftkondensator verbunden, dessen Kapazität ungefähr 600 elektrostatische Einheiten betrug. Diese Kondensatoren *G* und *H* bestanden jeder aus zwei Sätzen paralleler Platten, die durch kleine Hartgummiklötzchen getrennt gehalten wurden. Die Platten wurden dadurch hergestellt, dass beide Seiten einer Glasplatte mit einer einfachen Lage Zinnfolie überzogen wurden. Auf diese Weise wurden ziemlich ebene Platten erhalten und doch die aus elektrischer Absorption entstehenden Schwierigkeiten vermieden, indem das Glas nur als Unterlage für die Blattfolie diente.

Die Messungen wurden mit einem Quadrantenelektrometer *F* ausgeführt, und die Röhre wurde durch einen Induktor von 50 cm Funkenlänge erregt, dessen positiver Endpol mit der Anode der Röhre zusammen zur Erde abgeleitet wurde. Die Spule war mit einem Apps-Unterbrecher versehen und neben ihrer Grösse auch sehr wirksam. Sie benötigte zur Erregung einer elektromotorischen Kraft von nur 8 Volt, und bei langsam arbeitendem Unterbrecher war dies genügend, um Funken von der maximalen Länge in Luft von gewöhnlichem Drucke zu erzeugen. Bei den Versuchen geschahen die Unterbrechungen zwanzig- bis fünfundzwanzigmal in der Sekunde.

7. Erklärung der Methode, die zum Vergleiche von Ionisationen gewählt wurde.

Es ist wohl bekannt, dass bei der Leitung in röntgenisierten Gasen und in Gasen, auf die die Uraniumstrahlung eingewirkt hat, der hindurchgehende Elektrizitätsstrom nicht proportional der angewandten elektromotorischen Kraft wächst. Nachdem er einen gewissen kritischen Wert erreicht hat, wird er praktisch konstant und steigt nur wenig mit grossen Steigerungen der elektromotorischen Kraft. Dieses Maximum oder der Sättigungsstrom charakterisiert auch, wie gefunden wurde, die Leitfähigkeit, welche durch den Durchgang der Kathodenstrahlen durch das Gas hervorgerufen wird. Bei Röntgen- oder Uranstrahlen ergab bei den meisten einfachen Gasen ein Feld von 400 oder 500 Volt auf den Zentimeter Sättigung; bei den Kathodenstrahlen jedoch war es nötig, Felder von viel grösserer Intensität anzuwenden.

Wie schon gesagt wurde, betrug die Entfernung zwischen jeder der beiden Elektroden *C* und *D*, Fig. 5, und der trennenden Zwischenwand ungefähr 1·6 cm. Um die sättigende elektromotorische Kraft zu bestimmen, wurde die Platte *b* auf einem ziemlich hohen Potential gehalten, während das von *b* allmählich von Null an gesteigert wurde. Auf jeder Stufe wurde das Verhältnis der in den zwei Kammern erhaltenen Ströme bestimmt, und erst bei einem Potential von etwa 900 Volt, das bei *a* angewandt wurde, kam eine Annäherung an einen Sättigungsstrom in der Kammer *A* zustande. Bei einer Potentialdifferenz von 1200 Volt war der Stromzuwachs nur klein, und ein nur wenig grösserer Stromwachs trat bei 1600 Volt auf, d. h. bei 1000 Volt auf 1 cm. Dieser kleine Stromzuwachs kommt wahrscheinlich von dem Einflusse des Feldes selbst her. Es kann sein, dass in verschiedenen Teilen des Empfängers die Strahlen, wenn sie in Verbindung mit der angewandten Potentialdifferenz einwirkten, nicht vollständig genügende Intensität besassen, um Dissociation hervorzurufen. Unter diesen Umständen würde ein Zuwachs des Feldes eine stärkere Ionisation hervorbringen, und es würde folglich ein stärkerer Strom erhalten werden. Da dieses Feld von 1000 Volt auf den Zentimeter praktisch in beiden Kammern Sättigungsströme erzeugte, so wurde es immer beim Messen der Ionisation benutzt. Funkenbildung wurde dadurch verhütet, dass in den ladenden Stromkreis Flüssigkeitswiderstände, wie z. B. Xylol, eingeschaltet wurden.

Eine Erklärung des Sättigungsstromes ist die, dass die Zahl der Ionen, die durch den Strom aufgebraucht werden, in einer gegebenen Zeit genau gleich ist der Zahl, die von den Strahlen in derselben Zeit erzeugt wird, oder mit anderen Worten: die Ionen werden so schnell

durch das angewandte Feld entfernt, dass eine Wiedervereinigung praktisch ausgeschlossen ist. Der Sättigungsstrom ist dann ein unmittelbares Mass der erzeugten Ionisierung, und um die Ionisationen in zwei Gasen zu vergleichen, genügt es, ihre Sättigungsströme zu messen. Bei dieser Untersuchung wurde die sättigende elektromotorische Kraft an die Platten *a* und *b* geführt, darauf wurde die Entladeröhre erregt, und die erhaltenen Ströme wurden benutzt, um die Kondensatoren *G* und *H* aufzuladen. Nach Abstellung der Entladung wurden die Potentiale der beiden Kondensatoren nacheinander bestimmt.

Da die wirkliche Kapazität des Elektrometers derselbe Bruchteil von jedem der beiden gleichen Kondensatoren war, so waren die Ablenkungen unmittelbar ein Mass für die Ladungen. Die Ladung der beiden Kondensatoren ging in derselben Zeit vor sich, und die Elektrometerablenkungen waren also auch unmittelbar ein Mass für die Sättigungsströme und daher für die Ionisationen in den beiden Kammern.

Die Methode besitzt den Vorteil, von der Zeit der Ladung und der Stärke der aus den beiden Fenstern tretenden Strahlen unabhängig zu sein, vorausgesetzt, dass das Verhältnis ihrer Intensitäten konstant bleibt. Beim Gebrauche des Elektrometers wurde die Nadel auf einem hohen Potential gehalten und ein Quadrantenpaar immer zur Erde abgeleitet. Obgleich bei diesem Verfahren geringe Verluste an der Nadel eintraten, so blieb doch bei dem kurzen, für die beiden Ablesungen nötigen Zeitraume die allmähliche Änderung in der wirklichen Kapazität des Elektrometers unmerklich.

Zu Anfang wurde das Elektrometer mit einem der Kondensatoren verbunden und die Röhre so lange entladen, bis ein passender Ausschlag erhalten wurde. Nach Notierung dieser Ablesung, und nachdem das Elektrometer zur Erde abgeleitet worden war, wurde es mit dem anderen Kondensator verbunden und eine zweite Ablesung gemacht. Auf diese Weise wurde das Verhältnis der Ionisationen in den beiden Kammern erhalten.

Aus den in Abschnitt 2 beschriebenen Versuchen geht hervor, dass die Vorzeichen der in den Kondensatoren auftretenden Ladungen von den Zeichen der Ladungen abhängen, die von der Batterie auf *a* und *b* übertragen werden. Im Falle, dass diese Platten positiv geladen wurden, waren die angesammelten Ladungen positv und wurden ganz auf Ionisation zurückgeführt. Bei einem negativen Felde jedoch schlossen die erhaltenen negativen Ladungen nicht nur durch die Strahlen erzeugte negative Ionen ein, sondern auch die von den negativen Überträgern, welche die Strahlen ausmachen, welche in ihrer Bewegung durch das

Gas gehemmt wurden. Aus diesem Grunde wurde immer das positive Feld benutzt, und daher lieferten die erhaltenen Ladungen ein Mass für die Anzahl der Ionen, die in dem Gase durch den Durchgang der Strahlen gebildet wurden.

8. Ionisation in verschiedenen Gasen bei demselben Drucke.

Um die Ionisation in einem gewählten Gase mit der der Luft von demselben Drucke zu vergleichen, wurde die sättigende elektromotorische Kraft an *a* und *b* geführt, Fig. 5. Die beiden Kammern *A* und *B* wurden zunächst mit Luft von Atmosphärendruck gefüllt, und dann wurde eine Reihe von Ablesungen gemacht, deren Mittel das Verhältnis der Sättigungsströme in den Kammern ergab. Dann wurde die Luft aus *A* entfernt und das zu untersuchende Gas hineingebracht. Eine Reihe ähnlich ausgeführter Ablesungen ergab das Verhältnis des mit dem Gase in *A* erhaltenen Sättigungsstromes zu dem mit Luft in *B* erhaltenen. Die Vereinigung der beiden Resultate lieferte das Verhältnis des Sättigungsstromes der mit dem gegebenen Gase gefüllten Kammer *A* zu dem der mit Luft gefüllten. Dies Verhältnis war demnach das Verhältnis der Ionisationen in dem gewählten Gase und in Luft von gleichem Drucke unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen, die in beiden Fällen mit derselben Intensität in die Kammer gelangten.

Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate für Wasserstoff, Luft und Kohlendioxyd sind in der Kolumne I der Tabelle 1 wiedergegeben. In der zweiten Kolumne sind die relativen Ionisationen aufgezeichnet, die J. J. Thomson[1]) für dieselben Gase gefunden hat, wenn durch Röntgenstrahlen von konstanter Intensität ionisiert wurde.

Tabelle 1.

Name des Gases	I. Ionisation durch Kathodenstrahlen	II. Ionisation durch Röntgenstrahlen
Wasserstoff	2·65	0·33
Luft	1·00	1·00
Kohlendioxyd	0·34	1·40

Wie man sieht, zeigen diese Zahlen einen ausgeprägten Unterschied. In dem einen Falle nimmt die Ionisation ab entsprechend der zunehmenden Dichte des durchsetzten Gases, während in dem anderen gerade das umgekehrte Gesetz herrscht.

Als Erklärung für diesen Unterschied in den Ergebnissen kann man anführen, dass die Ionisation unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen

[1]) Proc. Camb. Phil. Soc. **10**, Teil I, p. 12.

möglicherweise wesensverschieden ist von der durch Röntgenstrahlen hervorgerufenen. Abgesehen von diesen Zahlen scheint aber nur wenig Grund für diese Ansicht vorhanden zu sein. Man hat jetzt starke experimentelle Beweise für die Annahme, dass die Kathodenstrahlen aus kleinen Stoffteilchen bestehen, die negative Elektrizitätsladungen mit sich führen. Wir können daher die Ionisation, die sie hervorrufen, auf ihr Auftreffen auf die Gasmolekeln und deren Zerfall zurückführen. Unter dem Gesichtspunkte dieser Hypothese wird es nicht klar, weshalb die entstehenden Ionen sich ihrem Wesen nach von denen unter dem Einflusse der Röntgenstrahlung erzeugten unterscheiden sollten.

Es scheint vielmehr, dass die wahre Erklärung dafür in der wechselnden Absorptionskraft der verschiedenen Gase zu finden ist. Lenard[1], der diese Strahlen nach der Fluorescenz studierte, die sie hervorriefen, beobachtete, dass die Absorption der Kathodenstrahlen durch Gase von Atmosphärendruck beträchtlich war. Er wurde auch durch seine Versuche zu dem Vorschlage des Gesetzes geführt, dass, während verschiedene Gase bei demselben Drucke die Strahlen in verschiedenem Masse absorbierten, doch ihre Absorption nur von den Dichten der Gase abhängt und nicht von ihrer chemischen Zusammensetzung.

In dem hier benutzten Apparate war die Entfernung, die von den Strahlen nach Verlassen der Entladeröhre zurückgelegt werden musste, bis sie das Zentrum des Feldes erreichten, wo die Ionisation gemessen wurde, ungefähr 2 cm. Aus Lenards Schlüssen geht hervor, dass über diese Entfernung hin die Absorption der Strahlen durch Kohlendioxyd grösser sein würde als durch Luft und noch grösser als durch Wasserstoff. Die wirklichen Intensitäten der Strahlen in den drei Gasen von demselben Drucke würde dann sehr verschieden sein, und es würden sich unter diesen Umständen natürlich Zahlen wie die in Kolumne I ergeben, ohne dass eine Verschiedenheit in dem Wesen der beiden Ionisationen angenommen werden müsste.

9. Ionisation in Luft bei verschiedenen Drucken.

Um den Einfluss der Absorption näher zu studieren, wurden mehrere, den eben beschriebenen ähnliche Versuche ausgeführt. Dazu diente derselbe Apparat und dieselbe Methode, die Ionisationen wurden aber anstatt bei verschiedenen Gasen von demselben Drucke bei demselben Gase unter verschiedenen Drucken gemessen.

---

[1]) Wied. Ann. **56**, 255 (1895).

Tabelle 2.

Druck	Gemessene Ionisation
767	1·00
530	1·44
340	1·92
205	2·32
104	2·68
53	2·74

(Zwischen 40 und 50 mm ergab sich ein plötzlicher Anstieg in der Ionisation. Dies rührte, wie sich herausstellte, von der Einwirkung des Feldes selbst auf die Dissociation des Gases her.)

Die an der Luft erhaltenen Resultate sind in der Tabelle 2 verzeichnet. Die Drucke sind in Höhen von Quecksilbersäulen bei derselben Temperatur ausgedrückt. Die Ionisationen sind relative Zahlen, indem diejenige bei Atmosphärendruck als Einheit genommen wurde, und jeder Wert ist das Mittel einer grossen Zahl von Ablesungen.

Ferner sind die Ergebnisse auch graphisch in Fig. 6 dargestellt, worin die Abscissen Drucke und die Ordinaten entsprechende relative Ionisationen bedeuten.

Die Zahlen zeigen, dass bei abnehmendem Drucke die mit der sättigenden elektromotorischen Kraft erhaltenen Ionisationen stetig wachsen, bis zu einem Drucke von ungefähr 70 mm Quecksilber. Obgleich dieses Ergebnis überrascht, kann es doch leicht durch die grosse Absorption der Strahlen bei Atmosphärendruck erklärt werden.

Die Strahlen hatten mindestens 1·5 cm von dem Aluminiumfenster aus zu durchwandern, bis sie den Teil der Kammer erreichten, den der Sättigungsstrom durchlief. Aus diesem Grunde war ihre thatsächliche Intensität durch den Druck des durchstrahlten Gases beeinflusst.

Während eine Verminderung des Druckes keinen Einfluss auf die ursprüngliche Stärke des Strahlenbündels, das von den Fenstern ausgeht, haben würde, würde entsprechend der Verminderung der Absorption die ionisierende Kraft des Büschels in der Mitte des Empfängers zunehmen. Auf diese Weise ist es möglich, dass, obgleich die für die Ionisation verfügbare Stoffmenge durch die Erniedrigung des Druckes vermindert wurde, die resultierende Ionisation, wie sie durch den Sättigungsstrom gemessen wird, zuerst wachsende Werte annehmen konnte. Dies spricht aller Wahrscheinlichkeit nach für die erhaltenen Zahlen der Tabelle 2.

Nun aber würde nach dieser Ansicht solch ein Zustand nur bis zu einer Stufe bestehen bleiben, wo die beiden Einflüsse gerade gleiche Wirkungen haben. Die Ionisation würde da ein Maximum besitzen und

würde dann bei Verminderung des Druckes wieder sinken. Obgleich die für den Sättigungsstrom erhaltenen Zahlen nicht unbestritten zeigen, dass ein Maximalwert für die Ionisation erreicht wurde, sind doch Anzeichen dafür da, wie die Fig. 6 angiebt, dass der Maximalwert bei einem Drucke von 75 mm Quecksilber erreicht wurde.

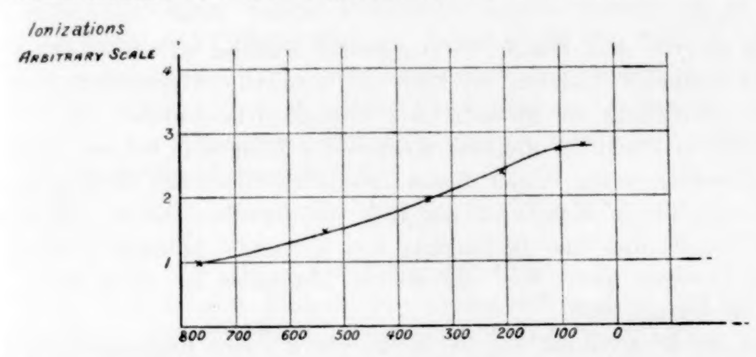


Fig. 6.

Wie unter der Tabelle 2 gesagt wurde, erlaubten es die Versuchsbedingungen nicht, die Ionisation in Luft bei Drucken von viel unter 50 mm zu messen. Bei ungefähr 40 mm Druck ergab sich ein plötzlicher Anstieg im Betrage des Sättigungsstromes, der auf den Einfluss zurückgeführt wurde, den das angewandte Feld auf das Gas ausübte. Bei diesen niedrigen Drucken genügte die elektrische Intensität von 1000 Volt auf den Zentimeter, das verdünnte Gas zu dissociieren und ihrerseits eine Entladung zwischen den Elektroden hervorzurufen. Dies wurde einfach dadurch gezeigt, dass das Elektrometer mit einer der Elektroden, z. B. *C*, verbunden und die Potentialdifferenz ohne Erregung der Entladeröhre angelegt wurde. Wurde darauf die Kammer evakuiert, so zeigte das Elektrometer keinen Ausschlag, als bis der kritische Druck erreicht war, wo es unmittelbar begann, sich aufzuladen.

10. Die Ionisation in einem Gase ist unabhängig von seiner chemischen Zusammensetzung.

Ein wichtiges Ergebnis, dass mit diesen Versuchen in Verbindung steht, ist die Übereinstimmung der Zahl in der Tabelle 1 für die Ionisation des Wasserstoffs von Atmosphärendruck mit der Zahl in der Tabelle 2 für die Ionisation in Luft von einem Drucke von 53 mm.

Hier wurden zwei Gase, Wasserstoff und Luft, nacheinander in dieselbe Versuchskammer eingebracht und auf dieselbe Dichte eingestellt.

Kathodenstrahlen von derselben Intensität wurden in beiden Fällen in diese Kammer fallen gelassen, und diese Strahlen erreichten nach Durchschreiten einer gewissen Gasschicht eine Stelle, wo die Ionisation, die sie hervorriefen, gemessen wurde. Die erhaltenen Werte lehren, dass unter diesen Umständen dieselbe Ionenanzahl in beiden Gasen erzeugt wurde.

Da die von dem Fenster herkommenden Strahlen in beiden Fällen dieselbe Intensität besassen, so folgt aus Lenards Absorptionsgesetz, dass die Anordnung der Strahlen, ihre wirksamen Intensitäten und ihre von Punkt zu Punkt der Kammer absorbierten Mengen in beiden Gasen genau dieselben waren. Unter diesen Umständen bilden also die gleichen Ionisationen, die in Wasserstoff und Luft von derselben Dichte erhalten wurden, nicht nur eine Bestätigung von Lenards Absorptionsgesetz, sondern beweisen auch, dass, wo gleiche Absorption ist, auch gleiche Ionisation erzeugt wird.

Bei der Röntgenstrahlung hat Rutherford[1]) eine Bestimmung der relativen absorbierenden Kraft einer Anzahl von Gasen ausgeführt. Bezeichnet I die Intensität der Strahlen beim Eintreten in ein bestimmtes Gas und $I . e^{-\lambda x}$ ihre Intensität, nachdem sie die Schicht von der Dicke x durchstrahlt haben, so fand er, dass die Werte des Absorptionskoëffizienten für die verschiedenen Gase praktisch die relativen Leitfähigkeiten darstellten, die in denselben Gasen durch Röntgenstrahlen erzeugt wurden. Es ist daher interessant zu bemerken, dass gerade wie bei den Röntgenstrahlen auch bei den Kathodenstrahlen gleiche Absorption gleiche Ionisation ergiebt.

Um noch weiter die Genauigkeit dieses Schlusses zu beweisen, wurde eine Prüfung der in verschiedenen Gasen erzeugten Ionisation im einzelnen vorgenommen. Während aller dieser Versuche wurde Luft in der Kammer B, Fig. 5, als Einheit genommen. Bei einigen Vergleichen wurde diese unter Atmosphärendruck gehalten, während bei anderen niedrigere Drucke genommen wurden, wobei der gewählte Druck während der Versuchsreihe konstant gehalten wurde. Beim Anstellen eines Vergleichs wurde die Kammer A der Reihe nach mit den beiden zu prüfenden Gasen gefüllt, und deren Drucke wurden so eingerichtet, dass sie dann dieselbe Dichte besassen. Auf diese Weise wurden zwei Verhältniszahlen für die Ionisationen in den Kammern A und B erhalten, und da der Einfluss der Absorption durch die Wahl gleicher Dichten vermieden war, stellten diese Verhältniszahlen die relativen

[1]) Phil. Mag. April 1897, 254.

Ionisationen in den beiden Gasen unter Kathodenstrahlen von derselben Intensität dar.

Diese Zahlen ergaben sich als Mittel aus einer Anzahl von Ablesungen. Beispiele der erhaltenen Resultate, wie sie bei fünf verschiedenen Vergleichen erhalten wurden, sind in den Tabellen 3 bis 7 verzeichnet, deren Zahlen aufeinanderfolgende Ablesungen an jedem Gase in A sind. Sie stellen das Arbeiten mit der Methode sehr gut dar. Obgleich die Variationen beträchtlich sind, kamen in beiden Beobachtungsreihen jedes Vergleichs doch ähnliche Zahlen vor, und da die Zahl der Ablesungen sehr gross genommen wurde, wurden Fehler in reichem Masse ausgeglichen.

Tabelle 3.

Sauerstoff und Luft.

Luft in beiden Kammern bei 746·7 mm		Sauerstoff in A bei 675·1 mm Luft in B bei 746·7 mm	
Ionisation in A	Ionisation in B	Ionisation in A	Ionisation in B
1·09	1·00	1·40	1·00
1·37	„	1·28	„
1·54	„	1·39	„
1·24	„	1·20	„
1·35	„	1·54	„
1·25	„	1·41	„
1·07	„	1·20	„
1·41	„	1·26	„
1·54	„	1·41	„
1·31	„	1·33	„
1·32	1·00	1·34	1·00

Tabelle 4.

Stickstoff und Luft.

Luft in A bei 734·3 mm Luft in B bei 757·0 mm		Stickstoff in A bei 757 mm Luft in B bei 757 mm	
Ionisation in A	Ionisation in B	Ionisation in A	Ionisation in B
1·10	1·00	1·04	1·00
1·02	„	1·12	„
1·21	„	1·03	„
1·05	„	1·34	„
1·29	„	1·03	„
1·10	„	1·06	„
1·18	„	1·15	„
1·04	„	1·12	„
1·07	„	1·08	„
1·00	„	1·06	„
1·11	1·00	1·10	1·00

Tabelle 5.

Kohlendioxyd und Luft.

Luft in beiden Kammern bei 772·7 mm		Kohlendioxyd in *A* bei 504·7 mm Luft in *B* bei 772·7 mm	
Ionisation in *A*	Ionisation in *B*	Ionisation in *A*	Ionisation in *B*
1·22	1·00	1·17	1·00
1·12	„	1·16	„
1·17	„	1·23	„
1·33	„	1·31	„
1·02	„	1·37	„
1·30	„	1·00	„
1·11	„	1·21	„
1·17	„	1·24	„
1·03	„	1·31	„
1·23	„	1·00	„
1·17	1·00	1·20	1·00

Tabelle 6.

Wasserstoff und Luft.

Luft in beiden Kammern bei 53·2 mm		Wasserstoff in *A* bei 770·9 mm Luft in *B* bei 53·2 mm	
Ionisation in *A*	Ionisation in *B*	Ionisation in *A*	Ionisation in *B*
1·58	1·00	1·52	1·00
1·77	„	1·82	„
1·64	„	1·91	„
1·41	„	1·63	„
1·62	„	1·58	„
1·63	„	1·80	„
1·79	„	1·70	„
1·73	„	1·32	„
1·85	„	1·75	„
1·81	„	2·04	„
1·68	1·00	1·71	1·00

Tabelle 7.

Stickoxyd und Luft.

Luft in beiden Kammern bei 759 mm		Stickoxyd in *A* bei 499 mm Luft in *B* bei 759 mm	
Ionisation in *A*	Ionisation in *B*	Ionisation in *A*	Ionisation in *B*
1·08	1·00	1·03	1·00
1·10	„	1·21	„
1·24	„	1·15	„
1·12	„	1·07	„
0·99	„	1·13	„
1·08	„	1·07	„
1·11	„	1·17	„
1·23	„	1·02	„
1·07	„	1·05	„
1·12	„	1·10	„
1·11	1·00	1·10	1·00

Es wurde für die Reinheit der Gase Sorge getragen, und sie wurden auch gut getrocknet, ehe sie in die Ionisierungskammer gelangten.

Der Sauerstoff wurde elektrolytisch dargestellt und von Ozon befreit, indem er durch eine starke Lösung von Jodkalium- und Kaliumhydroxyd geleitet wurde.

Der Stickstoff wurde durch mässiges Erhitzen eines Gemisches von Ammoniumchlorid und einer nahezu gesättigten Lösung von Natriumnitrit erhalten. Das entwickelte Gas ging durch ein U-Rohr, welches starkes Kaliumhydroxyd, und dann durch ein zweites, welches konzentrierte Schwefelsäure enthielt.

Ein Kippscher Apparat diente zur Bereitung des Kohlendioxyds, welches in der gewöhnlichen Weise durch Einwirkenlassen verdünnter Salzsäure auf Marmor erhalten wurde.

Bei der Darstellung von Wasserstoff wurde ebenfalls ein Kippscher Apparat benutzt, wobei man verdünnte Schwefelsäure auf Zink wirken liess. Das Gas wurde durch eine starke Kaliumpermanganatlösung und dann durch ein U-Rohr geschickt, das eine konzentrierte Lösung von Kaliumhydroxyd enthielt.

Das Stickoxyd wurde durch Erhitzen von Ammoniumnitrat in einem Kolben erhalten; das entstehende Gas wurde über Wasser aufgefangen.

Eine Zusammenfassung aller Beobachtungsreihen an den verschiedenen Gasen ist in der Tabelle 8 wiedergegeben. Diese Aufstellung lässt auch die Zahl der Versuche ersehen, die in jedem Falle angestellt wurden, und die Drucke, bei welchen sie unternommen waren. Die angeführten Ionisationszahlen sind die Mittel von verschiedenen Versuchsreihen.

Tabelle 8.

Verglichene Gase		Drucke in mm	Ionisationen
Luft	Mittel aus 30 Ablesungen	746·7	1·31
Sauerstoff	„ „ 30 „	675·1	1·32
Luft	Mittel aus 25 Ablesungen	734·3	1·11
Stickstoff	„ „ 25 „	757	1·09
Luft	Mittel aus 30 Ablesungen	772·7	1·20
Kohlendioxyd	„ „ 30 „	505·4	1·18
Luft	Mittel aus 18 Ablesungen	53·2	1·70
Wasserstoff	„ „ 18 „	770·9	1·79
Luft	Mittel aus 23 Ablesungen	759	1·09
Stickoxyd	„ „ 23 „	499·3	1·10

Die enge Übereinstimmung, die sich in den Zahlen jedes Vergleiches ausspricht, rechtfertigt völlig den aus den früheren Versuchen gezogenen Schluss. Sie bildet nicht nur eine schlagende Bestätigung von Lenards Absorptionsgesetz, sondern zeigt auch, dass die Ionisation einem ähnlichen Gesetze gehorcht, welches folgenderweise ausgesprochen werden kann: Wenn Kathodenstrahlen von einer bestimmten Stärke durch ein Gas gehen, so ist die Menge der in einer Sekunde in 1 ccm erzeugten Ionen nur von der Dichte des Gases abhängig, dagegen unabhängig von seiner chemischen Zusammensetzung.

Die Ähnlichkeit des Absorptionsgesetzes mit dem Ionisationsgesetze, welches in der That für so viele Gase und über ein so weites Druckgebiet gültig ist, ist ein deutliches Zeichen dafür, dass, wenn Kathodenstrahlen zu einem gewissen Betrage absorbiert werden, die durch diese absorbierten Strahlen erzeugten positiven und negativen Ionen von einem bestimmten Betrage sind, der mit der Menge der absorbierten Strahlen in einem konstanten Verhältnisse steht; d. h. die Absorption eines bestimmten Betrages strahlender Energie ist immer von dem Auftreten eines festen Betrages potentieller Energie in Form von freien Ionen begleitet.

Giebt man dies zu, so folgt, dass es für die Bestimmung der relativen Ionisationen, die in irgend zwei Gasen durch Kathodenstrahlen von derselben Intensität erzeugt werden, genügt, die absorbierenden Kräfte der beiden Gase für dieselben Strahlen zu bestimmen. Mit anderen Worten: die Ionisationskoëffizienten für eine Reihe von Gasen sind vollständig bestimmt, wenn die Absorptionskoëffizienten derselben Gase bekannt sind

Das Vorhandensein dieser allgemeinen Beziehung zwischen Absorption und Ionisation sowohl für Kathoden- wie für Röntgenstrahlen ist besonders interessant, wenn wir uns vergegenwärtigen, dass die beiden Strahlungsarten in mancher Hinsicht so verschieden sind.

In dem einen Falle bestehen nach der allgemein angenommenen Ansicht die Strahlen aus kleinen geladenen Stoffteilchen, die sich mit grosser räumlicher Geschwindigkeit bewegen, während in dem anderen Falle sie als aus elektromagnetischen Impulsen bestehend angesehen werden, die sich durch den Äther fortpflanzen. Bei den einen wird die Dissociation aller Wahrscheinlichkeit nach durch eine Reihe von Stössen zwischen den sich bewegenden Teilchen und den Gasmolekeln hervorgerufen; bei den anderen scheint sie von einer unmittelbaren Wirkung des intensiven elektrischen Feldes, das den Impuls bildet, herzurühren. Während andererseits die Absorption der Kathodenstrahlen nur

von der Dichte des durchstrahlten Mediums abhängt, scheint die Absorption der Röntgenstrahlen nach Rutherfords Versuchen nicht in hohem Masse von dem Molekulargewichte des Gases abzuhängen. Aber trotzdem alle diese Unterschiede zwischen den beiden Strahlungsarten vorhanden sind, bewährt sich für beide der Satz, dass immer dieselbe Ionenzahl in einem Gas entsteht, wenn dieselbe Menge der durchtretenden Strahlen absorbiert wird.

11. Vergleichung der Ionisationen, die durch Kathodenstrahlen und Röntgenstrahlen erzeugt werden.

Die eben beschriebene Methode vermittelt eine bestimmte und entscheidende Kenntnis in Bezug auf die Ionisationen, welche durch Kathodenstrahlen in Gasen von derselben Dichte hervorgebracht werden; wo jedoch die Gase von verschiedener Dichte sind, kann sie nicht zufriedenstellend angewandt werden. Wie in Abschnitt 9 gesagt wurde, mussten die Strahlen nach Betreten der Ionisierungskammer erst eine gewisse Entfernung durchwandern, ehe sie den Teil des Feldes erreichten, wo der Strom fliesst. Obgleich die Strahlen die Kammer ursprünglich in derselben Stärke betreten mochten, so wurden deswegen doch ihre wirksamen Intensitäten bei den gewöhnlichen Drucken ganz verschieden, wenn die durchstrahlten Gase nicht von derselben Dichte waren.

Da es auch unmöglich ist, die Verteilung des elektrischen Feldes innerhalb der Kammer genau festzulegen, so können diese wirksamen Intensitäten nicht mit einiger Genauigkeit berechnet werden.

Dazu kommt noch die Schwierigkeit wegen der Dispersion der Strahlen. Wie von Lenard gezeigt wurde, gehen sie von dem Fenster in einem Bündel aus, dessen Form von der Dichte des durchstrahlten Gases stark beeinflusst wird. Bei sehr niedrigen Drucken gehen sie durch das Aluminiumfenster beinahe ohne Ablenkung; wenn aber der Druck wächst, breiten sie sich aus, bis sie schliesslich nach allen Richtungen gehen.

Der in dem letzten Abschnitte gezogene Schluss jedoch giebt ein Mittel an die Hand, die Ionisation zu berechnen, die durch Strahlen konstanter Intensität in verschiedenen Gasen bei demselben Drucke erzeugt werden.

Lenard[1]), der die Absorptionskraft einer Anzahl Gase bei verschiedenen Drucken untersucht hat, zeigte, dass für irgend ein be-

[1]) Wied. Ann. **56,** **258.**

stimmtes Gas der Absorptionskoëffizient proportional dem Drucke variiert. Bezeichnet I die Intensität der Strahlen, wenn sie aus dem Fenster der Entladeröhre kommen, und $I.e^{-\lambda x}$ ihre Intensität in der Entfernung x vom Fenster, so fand er bei Luft für λ die in der Tabelle 9 aufgezeichneten Werte.

Tabelle 9.

Luftdruck mm	Absorptionskoëffizient
760	3·43
331	1·51
165	0·661
83·7	0·396
40·5	0·235
19·3	0·117
10·0	0·0400
2·7	0·0166
0·78	0·00416

Wie man sieht, sind diese Zahlen für Lenards Schluss eine Stütze. Und ähnliche Tabellen, die noch für eine Anzahl anderer Gase von ihm angegeben wurden, enthalten alle dieselbe Beziehung zwischen den Werten für λ und den entsprechenden Gasdrucken.

Nimmt man jetzt die Werte des Absorptionskoëffizienten als Zahlen für die in einem Gase hervorgerufenen Ionisationen, so geht aus Lenards Zahlen für den Fall, dass der Druck variiert, aber die Intensität der Strahlen konstant gehalten wird, hervor, dass die Ionisation in irgend einem bestimmten Gase proportional dem Drucke sein würde, dem es unterworfen wäre.

Dieses Ergebnis, das aus den vorangehenden Versuchen hergeleitet werden kann, ist auch schon von Perrin[1]) experimentell für die Ionisation durch Röntgenstrahlen gefunden worden. Wahr ist, dass bei Röntgenstrahlen eine Anzahl von Forschern ganz verschiedene Beziehungen zwischen der Ionisation und dem Drucke gefunden haben; aber in den meisten Fällen haben sie ihre Ergebnisse dadurch fehlerhaft gemacht, dass sie entweder die sättigende elektromotorische Kraft anzuwenden unterliessen, oder dass sie ihre Versuche nicht so anordneten, dass die von Perrin beobachtete Metallwirkung vermieden war.

Auch bei der Uranstrahlung hat Rutherford[2]) die Ionisation proportional dem Drucke des durchstrahlten Gases gefunden.

Der unmittelbare experimentelle Beweis eines Gesetzes dieser Art wird immer von einer ernsten Schwierigkeit begleitet sein. Das Gesetz bezieht sich auf die Wirkung von Strahlen, deren Intensität über das

[1]) Compt. rend. **123,** 878. [2]) Phil. Mag. Januar 1899, 136.

ionisierte Gebiet hin konstant ist. Bei Strahlen, die durch Gase von gewöhnlichen Drucken leicht absorbiert werden, kann diese Forderung entweder durch den Gebrauch sehr dünner Gasschichten oder durch die Untersuchung bei sehr niedrigen Drucken erfüllt werden. Wegen der mechanischen Schwierigkeiten ist jedoch die erstere Methode im allgemeinen nicht anwendbar, während die Einwirkung des benutzten elektrischen Feldes, welches die Isolation des Gases vernichtet, die Anwendung des letzteren Hilfsmittels ausschliesst.

Dann könnte man die Ionisationen messen, die von Strahlen beim Durchgange durch dickere Schichten des Gases erzeugt werden. Ehe aber eine Beziehung zwischen Ionisation und Druck aus solchen Messungen abgeleitet werden kann, muss man eine ausreichende Kenntnis über die Absorptionskräfte der Gase bei verschiedenen Drucken haben und ferner genau die Gestalt und die Dimensionen der Stelle wissen, von der die Ionen fortgenommen werden.

Obgleich die Absorptionsgesetze für Kathodenstrahlen von Lenard vollständig entwickelt worden und ganz bestimmt und klar sind, ist es doch kaum möglich, auch nur angenähert die Gegend in den ionisierenden Kammern Fig. 5 zu bestimmen, aus der die Ionen forteilen und so den Sättigungsstrom bilden.

Deswegen ist ein unmittelbarer Beweis des Proportionalitätsgesetzes nicht möglich; aber, wie schon auseinandergesetzt wurde, stützen die Ergebnisse der in Abschnitt 10 beschriebenen Versuche den Schluss, dass für den Fall, dass ein Gas steigenden Drucken unterworfen wird, die durch Strahlen konstanter Intensität erzeugten Ionisationen dasselbe Verhältnis zu einander haben wie die Absorptionskoëffizienten, die denselben Drucken entsprechen.

Wenn dann die Ionisation in einem Gase dem Drucke proportional ist, so folgt zugleich, dass, wenn Strahlen von derselben Intensität durch dünne Schichten verschiedener Gase von konstantem Drucke geschickt werden, die entstehenden Ionisationen den Dichten dieser Gase unmittelbar proportional sein würden.

Nehmen wir z. B. Kohlendioxyd und Luft. Es ist gezeigt worden, dass die Ionisation, die in Kohlendioxyd bei einem Drucke von 504·7 mm Quecksilber entsteht, und die in Luft bei einem Drucke von 772·7 mm erzeugte unter gleicher Strahlenintensität gleich sind.

Nach dem Proportionalitätsgesetze würde dann die Ionisation, die von denselben Strahlen in Kohlendioxyd bei 772·7 mm hervorgerufen würde, gerade 1·53 mal so gross sein als die bei dem niederen Drucke erhaltene; d. h. mit Strahlen derselben Intensität verhielte sich die

Ionisation in Kohlendioxyd zu der in Luft wie 1·53 zu 1, für den Fall, dass die Gase denselben Druck haben.

Ein ähnlicher Schluss kann aus der Betrachtung der anderen untersuchten Gase abgeleitet werden. Unter diesem Gesichtspunkte würden sich daraus die relativen Ionisationen, die von Strahlen von konstanter Intensität in einer Reihe von Gasen bei demselben Drucke hervorgerufen werden, durch Zahlen ausgedrückt werden, welche unter diesen Umständen ihre relative Dichte angeben.

Diese Zahlen sind für die untersuchten Gase in der Kolumne 1 der Tabelle 10 aufgezeichnet, während Kolumne 2 diejenigen Werte enthält, die von J. J. Thomson[1]) für die Ionisationen bei Röntgenstrahlen von konstanter Intensität mit denselben Gasen erhalten wurden.

Tabelle 10.

Untersuchtes Gas	I. Dichten (nach dem Obigen proportional den Ionisationen durch Kathodenstrahlen), Luft = 1	II. Ionisationen durch Röntgenstrahlen, Ionisation in Luft = 1
Luft	1·00	1·00
Sauerstoff	1·106	1·1
Stickstoff	0·97	0·89
Kohlendioxyd	1·53	1·4
Wasserstoff	0·069	0·33
Stickoxyd	1·52	1·47

Diese Zahlen mit Ausnahme der für Wasserstoff stimmen ausserordentlich gut überein und zeigen, dass, obgleich die beiden Formen der Strahlung so verschieden sind, doch die Produkte ihrer Einwirkung auf Gase praktisch dieselben sind.

Der Unterschied in den Zahlen für Wasserstoff ist sehr gross, und es scheint etwas zweifelhaft, ob der der Leitfähigkeit dieses Gases bei Röntgenstrahlen zugeschriebene Wert auch richtig ist. Die Leitfähigkeiten der oben genannten Gase unter Röntgenstrahlen sind von mehreren Forschern gemessen worden, und während ihre Werte bei den anderen Gasen nur wenig schwanken, weisen die Zahlen für Wasserstoff eine weite Mannigfaltigkeit auf. Rutherford[2]) giebt den Wert 0·5 an, während Perrin[3]) die Zahl 0·026 auf eine von der der anderen ganz verschiedene Weise bekommen hat.

Wenn wir auch so zu dem Schlusse geführt worden sind, dass die Dichte eines Gases seine Leitfähigkeit unter Kathodenstrahlen bestimmt,

[1]) Proc. Camb. Phil. Soc. **10**, Teil I. S. 12.
[2]) Phil. Mag. April **1897**, **254**.
[3]) Thèse presentée à la Faculté des sciences de Paris **1897**, 46.

so ist doch die Übertragung eines solchen allgemeinen Schlusses auf die Leitfähigkeit unter Röntgenstrahlen nicht einwandfrei, trotz der bei den oben angeführten Gasen vorhandenen Übereinstimmung.

Bei den Gasen Salzsäure, Chlor, Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff haben J. J. Thomson, Rutherford und Perrin die in Tabelle 11 angeführten Leitfähigkeiten gefunden.

Aus einer Prüfung dieser Zahlen und einem Vergleiche mit denen der Tabelle 10 geht hervor, dass es ganz unmöglich ist, eine solche Beziehung zwischen den Dichten der Gase und ihren Leitfähigkeiten unter dieser Strahlung abzuleiten.

Tabelle 11.

Leitfähigkeit unter Röntgenstrahlen

Gas	Dichte	Leitfähigkeit gemessen von		
		J. J. Thomson	*Rutherford*	*Perrin*
HCl	1·25	8·9	11	8
SO_2	2·23	6·4	4	6
Cl_2	2·45	17·4	18	—
H_2S	1·19	6·0	6	—

Obgleich durch diese Ergebnisse die Gesetze der Ionisation und Absorption für Kathodenstrahlen klar definiert sind, so ist es doch schwierig, sie auf die unmittelbare Berechnung der relativen Ionisationen in jedem besonderen Versuche anzuwenden.

Nehmen wir z. B. den Fall eines Strahlenbüschels aus parallelen Strahlen von einem Quadratzentimeter Querschnitt, welches Luft bei dem Drucke p durchsetzen soll, und es sei q das Verhältnis, nach welchem in einem Kubikzentimeter Luft von der Einheit des Druckes Ionen infolge von Kathodenstrahlen von der Einheit der Intensität erzeugt werden, und λ_0 der Absorptionskoëffizient von Luft bei der Einheit des Druckes.

Bezeichnet I die ursprüngliche Intensität der Strahlen, so wird $I.e^{-p\lambda_0 x}$ ihre Intensität bei der Entfernung x darstellen und $p.q.I.e^{-p\lambda_0 x}.dx$ wird die Gesamtzahl der Ionen sein, die zwischen diesen beiden Ebenen in einer Sekunde erzeugt wurden.

Denken wir uns jetzt ein sättigendes elektrisches Feld rechtwinklig zu diesen Strahlen und bestimmt durch die Grenzen r und $r + d$.

Der Wert des mit diesem Felde erhaltenen gesamten Sättigungsstromes würde dann dargestellt werden durch:

$$\int_r^{r+d} p.q.I.e^{-p\lambda_0 x}dx,$$

oder:

$$i = \frac{Iq}{\lambda_0} \cdot e^{-\lambda r}(1 - e^{-\lambda d}), \qquad (1)$$

worin $p.\lambda_0$ durch die Grösse λ ersetzt ist, deren Werte für verschiedene Drucke in der Tabelle 9 angegeben sind.

Wird jetzt der Druck der durchstrahlten Luft vermindert, so wird auch der Sättigungsstrom verschiedene Werte annehmen, und wird ein Maximum erreichen, wenn:

$$\frac{di}{d\lambda} = 0,$$

d. h.:

$$(r + d)e^{-\lambda d} - r = 0,$$

oder:

$$e^{\lambda d} = \frac{r + d}{r}. \qquad (2)$$

Ein Versuch, der diesem etwas analog ist, wurde im Abschnitt 9 beschrieben. Der dazu benutzte Apparat ist in den Figg. 4 und 5 abgebildet. Die Durchmesser der Elektroden *C* und *D* waren jeder ungefähr 1 cm, und die Entfernung zwischen dem Fenster und der Mitte jeder Kammer, wie schon erwähnt, ungefähr 2 cm.

Wendet man Gleichung (2) auf diesen Versuch an, nimmt $r = 1{\cdot}5$ cm und $d = 1$ cm, so folgt, dass der Sättigungsstrom ein Maximum haben würde, wenn: $e^{\lambda} = 1{\cdot}66$,
oder: $\lambda = 0{\cdot}5$.

Aus Lenards Werten in Tabelle 9 kann ersehen werden, dass die Zahl angenähert einem Drucke von 120 mm Quecksilber entspricht. Die hier erhaltenen Ergebnisse jedoch, Tabelle 2 und Fig. 6, weisen ein Maximum bei ungefähr 75 mm auf. Ferner zeigen die aus Gleichung (1) berechneten Werte des Stromes einen schnelleren Anstieg als die wirklich beobachteten.

Aber der Unterschied in den Ergebnissen ist nicht überraschend. Das Feld innerhalb des Empfängers war weit von Gleichförmigkeit entfernt, da es durch die Nähe der Kammerwände beeinflusst war. Auch die Gegenwart der engen Röhre, durch welche die Strahlen in den Empfänger geleitet wurden, verursachte Unregelmässigkeiten. Es war deshalb unmöglich, auch nur angenähert die Gegend zu definieren, aus der der Sättigungsstrom entnommen wurde. Überdies wird der gewöhnliche Weg der Strahlen, wie Lenard auseinandergesetzt hat, von dem Drucke des durchstrahlten Gases stark beeinflusst. Auch im besten Falle können daher die berechneten Ergebnisse kaum als mehr als eine rohe Annäherung angesehen werden.

12. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Die Leitfähigkeit, die in einem Gase durch Kathodenstrahlen verursacht wird, ist der durch Röntgen- und Uranstrahlen erzeugten ähnlich und kann vollständig unter die Hypothese gebracht werden, dass durch die Strahlung in dem von ihr getroffenen Gasvolum positive und negative Ionen erzeugt werden.

2. Wenn man Kathodenstrahlen auf isolierte metallische Leiter fallen lässt, die durch Luft von Atmosphärendruck umgeben sind, so:

a. erhalten diese ursprünglich nicht geladenen Leiter eine kleine Restladung,
b. werden positive Ladungen vollständig zerstreut,
c. gehen negative Ladungen auf einen kleinen Restwert zurück,
d. rührt der Verlust der Ladung von der Einwirkung der den Leiter umgebenden ionisierten Luft her, und der Wert der negativen Restladung wird durch die Grösse der Leitung in dieser Luft bestimmt.

3. Die Ionisation, die in einem Gase durch Strahlen entsteht, welche aus dem Aluminiumfenster einer Lenardschen Entladeröhre heraustreten, rührt von den Kathodenstrahlen und nicht von den Röntgenstrahlen her.

4. Lenards Ergebnisse über die Absorption von Kathodenstrahlen, die mit fluoroskopischen Methoden erhalten worden waren, wurden durch ein Studium der Ionisation, die diese Strahlen in Gasen verursachen, bestätigt.

5. Wenn Kathodenstrahlen von einer gegebenen Stärke ein Gas durchsetzen, so hängt die in einem Kubikzentimeter erzeugte Anzahl Ionen nur von der Dichte des Gases ab und nicht von seiner chemischen Zusammensetzung.

6. Bei Strahlen von konstanter Intensität ist die Ionisation in einem bestimmten Gase proportional dem Drucke, den das Gas besitzt.

7. Die relativen Ionisationen, die durch Kathodenstrahlen von konstanter Intensität in Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxyd, Wasserstoff und Stickoxyd bei demselben Drucke hervorgebracht werden, werden durch Zahlen ausgedrückt, die ihre Dichten darstellen.

8. Bei Kathodenstrahlen steht gerade wie bei Röntgenstrahlen die in einem Gase erzeugte Ionenzahl in einem bestimmten Verhältnisse zu der absorbierten Menge strahlender Energie.

Ich benutze mit Freuden diese Gelegenheit, Herrn Professor J. J. Thomson meinen Dank für die niemals fehlende Ermutigung und Unterstützung auszudrücken.

Die angebliche Bedeutung der Invariantentheorie für die Chemie.

Antwort auf Bemerkungen des Herrn W. Alexejeff[1]).

Von

E. Study.

Die von den Herren Gordan und Alexejeff bearbeitete „Übereinstimmung der Formeln der Chemie und der Invariantentheorie“ wird von Herrn Alexejeff als eine merkwürdige Entdeckung und als sehr wichtig für die Chemie hingestellt. Ich kann beides nicht zugeben. Dieser „rätselhafte“ Zusammenhang scheint mir selbstverständlich zu sein für jeden, der die Invariantensymbolik kennt und in Bezug auf Chemie nicht völlig unwissend ist. Ich behaupte sodann, dass er äusserlicher Natur ist und sich gänzlich auf formale (nämlich kombinatorische) Beziehungen beschränkt.

Das letzte sagt nunmehr mit aller wünschenswerten Deutlichkeit auch Herr Alexejeff. Und das ist ein Erfolg, mit dem ich recht zufrieden sein kann. Denn aus dem Aufsatz von Gordan und Alexejeff kann dasselbe nur ein Mathematiker entnehmen, und auch der nur, wenn ihm die Invariantentheorie geläufig ist, und wenn er genau zusieht. Wer die Formeln zunächst nicht versteht, der kann sehr leicht den Eindruck davon tragen, dass eine viel weiter gehende Übereinstimmung vorliegt[2]). Ja, es kann nicht zweifelhaft sein, dass Herr

---

[1]) Diese Zeitschrift **36**, 740 (1901). Vergl. Gordan und Alexejeff, diese Zeitschr. **35**, 610—633 (1900) und das Referat des Verfassers in den Beiblättern zu den Ann. d. Physik **25**, 87 (1901), gegen das Herr Alexejeff sich wendet.

[2]) Ich begreife nicht, wie man von einer „Übereinstimmung der Grundlagen beider Wissenschaften“ und von einer „vollen“ Übereinstimmung der symbolischen Methoden mit denen der Chemie reden kann, wo schon dem Invariantenbegriff selbst eine chemische Deutung fehlt. Das heisst doch Missverständnisse geradezu herausfordern. Dass die symbolischen Methoden durch die blosse Kombinatorik lange nicht erschöpft werden, weiss niemand besser als Herr Gordan. Auch dürften unter Chemikern wohl verschiedene Ansichten darüber möglich sein, wie die „Grundlagen der Chemie“ zu umgrenzen sind.

Alexejeff selbst sich nicht von Illusionen über den Umfang dieser Übereinstimmung freigehalten hat. Wir kommen darauf noch zurück.

Im wesentlichsten Punkte also stimmt Herr Alexejeff mir bei.

Zunächst ergiebt sich nun, dass der Chemiker die Wertschätzung der fraglichen (übrigens nicht einmal neuen) Entdeckung von dem Werte abhängig machen muss, den er der kombinatorischen Seite seiner Wissenschaft überhaupt beizulegen geneigt ist. Auf diese Wertschätzung wird also wohl unter anderem der Umstand nicht ohne Einfluss sein können, dass die kombinatorische Möglichkeit irgend einer chemischen Verbindung noch keine Gewähr für deren physische Möglichkeit bietet. Aber es ergiebt sich noch sehr viel mehr.

Die kombinatorischen Prozesse, die hier wie dort zur Verwendung kommen, und in deren Übereinstimmung der sogenannte Zusammenhang zwischen Invariantentheorie und Chemie ausschliesslich liegt, finden in jedem konkreten Falle in den üblichen Figuren einen ebenso vollkommenen und dabei (nach meiner Ansicht) bequemeren Ausdruck[1]), als in den Zeichen der Herren Gordan und Alexejeff. (Hierin hat Herr Alexejeff mir wenigstens nicht widersprochen.) Mithin kann von Anwendungen der Invariantentheorie auf Chemie gar nicht die Rede sein. Die Kombinatorik war der Chemie auch bisher schon nicht fremd. Was sich auf die eine Art ausdrücken lässt, lässt sich auch auf die andere ausdrücken. Die zahlreich vorgenommenen Übersetzungen in die neuen Zeichen erscheinen als völlig zwecklos. Die Strukturformeln gewinnen dabei ebensoviel an Gedankeninhalt als irgend eine Abhandlung durch Übersetzen aus dem Deutschen ins Französische. Nur um Zeichen, und zwar um überflüssige Zeichen, handelt es sich.

---

[1]) Man vergleiche die Strukturformel des Indigos:

HC   CO   OC   CH
HC   C   C   CH
C = C
HC   C   C   CH
HC   NH   HN   CH

mit der Bezeichnung von Gordan und Alexejeff. Diese ist:

$$\Theta^{(6)}\eta_{4h}(c_2 c)(c o)^2(c c_0)(c_0 n)(n h)(n c_3)(c_0 \bar{c}_0)^2(\bar{c}_3 \bar{n})(\bar{n} \bar{h})(\bar{c}_0 \bar{n})(\bar{c}\,\bar{c}_0)(\bar{c}\,\bar{o})^2(\bar{c}\,\bar{c}_2)\bar{\eta}_{4h}\bar{\Theta}^{(6)},$$

wobei folgende Abkürzungen benutzt sind:

$$\Theta^{(6)}\eta_{4h} = (c_2 c_3)^2(c_3 c_4)(c_4 c_5)^2(c_5 c_6)(c_6 c_1)^2(c_1 c_2)(c_4 h)(c_5 h)(c_6 h)(c_1 h),$$

$$\bar{\Theta}^{(6)}\bar{\eta}_{4h} = (\bar{c}_2 \bar{c}_3)^2(\bar{c}_3 \bar{c}_4)(\bar{c}_4 \bar{c}_5)^2(\bar{c}_5 \bar{c}_6)(\bar{c}_6 \bar{c}_1)^2(\bar{c}_1 \bar{c}_2)(\bar{c}_4 h)(\bar{c}_5 h)(\bar{c}_6 h)(\bar{c}_1 h).$$

(Zur Erleichterung der Vergleichung sind die Kohlenstoffatome in der Figur zum Teil mit Nummern bezeichnet worden.)

Es ist z. B. gar kein objektiver Grund zu finden, dem zufolge Herr Alexejeff seine Betrachtung über die Struktur des Indigos nicht in der seinen Fachgenossen geläufigen Sprache hätte darstellen können.

Es ist nicht einzusehen, inwiefern z. B. zur Handhabung des „neuen Begriffs" der zerfallenden Isomere Invariantentheorie nötig oder auch nur nützlich sein könnte.

Durch die gegenwärtig in erfreulicher Entwickelung befindlichen Anwendungen der Mathematik auf Chemie werden an den Chemiker eine Menge früher unbekannter Ansprüche gestellt: Daher muss es der Mathematiker mit peinlichster Vorsicht vermeiden, übertriebene Forderungen zu erheben. Sogenannte Anwendungen der mathematischen Wissenschaft, die eine sachliche Förderung nicht bewirken, sondern nur die dem Fachmann die Urteilsbildung über das wirklich Geleistete unnötig erschweren, sind auch vom Standpunkte des Mathematikers aus abzulehnen.

Ich halte für unbegründet die Behauptung, dass die bisherigen Strukturformeln sich zur „mathematischen" (kombinatorischen) Behandlung nicht eignen. Soweit ein Bedürfnis zu solcher Behandlung vorzuliegen scheint, soweit wird es durch den vorhandenen Formalismus befriedigt, der ja auch nötigenfalls noch weiter entwickelt werden kann. Eine Überlegenheit der neuen Zeichen kann sich innerhalb des Interessenkreises der Chemiker schwerlich geltend machen, keinenfalls aber ist eine solche Überlegenheit bis jetzt bewiesen worden.

Herr Alexejeff stellt dem allen nur die Versicherung entgegen: Die Zukunft werde es ja zeigen.

Dass bei dem Mangel überzeugender Ergebnisse Vertröstungen auf eine blaue Zukunft erfolgen würden, hatte ich erwartet, und ich hatte u. a. auch deshalb in meinem Referate darauf aufmerksam gemacht, dass zu den formalen tiefer liegende materielle Beziehungen nicht hinzutreten können. Herr Alexejeff stimmt mir auch hierin bei. Er hat aber meinen Gedankengang gründlich missverstanden, wenn er meint, ich hätte die Frage nach einem chemischen Sinn der quantitativen Identitäten zwischen Invarianten im Ernste aufgeworfen. Was ich sagen will, ist vielmehr: Wenn sich diese Frage positiv beantworten liesse, dann, aber auch nur dann, könnte man den Herren Gordan und Alexejeff hinsichtlich der Wertschätzung ihrer Untersuchung wesentliche Zugeständnisse machen. Ich bin also in Bezug auf die Nutzlosigkeit dieser Frage ganz der Meinung des Herrn Alexejeff. Dass aber Herr Alexejeff selbst nicht seiner Meinung ist, werden wir sogleich sehen.

Wenn Herr Alexejeff ferner meine Behauptung, es fehle in der Invariantentheorie ein Gegenstück zu den Elementen, die verschiedene Valenz haben können, für „ganz unrichtig" erklärt, so übersieht er, dass ich hier wie zuvor von (zum Zwecke der Argumentation fingierten) materiellen Beziehungen rede und nicht, wie er, von bloss formalen; vielleicht auch, dass zwischen Covarianten (Polaren u. s. w.) und gewissen simultanen Invarianten ein bloss formaler Unterschied vorhanden ist. Es kommt übrigens nichts darauf an: Das worauf es ankommt, das Nichtvorhandensein tiefer gehender Beziehungen, hat Herr Alexejeff zugegeben. —

Wenn quantitative Identitäten zwichen Invarianten einen chemischen Sinn nicht haben, so folgt, dass gar kein Anlass vorliegt, dem Gordanschen Satze von der Endlichkeit der Invariantensysteme irgend eine Bedeutung für die Chemie zuzuschreiben. Thut man es dennoch, ohne einen sonstigen Grund dafür beizubringen[1]), so wird damit den offiziell verleugneten Identitäten der Zugang zur Chemie durch eine Hinterthür gestattet. Und welches Unheil sie dann anzurichten im stande sind, das zeigt folgender Satz aus der Erwiderung des Herrn Alexejeff:

> „Die Chemie wird die vollkommene Gestalt der symbolischen Invariantentheorie erreichen, wenn sie die chemischen Identitäten für Atomsymbole vorbereitet hat. Dann wird auch das Gordansche Endlichkeitsproblem mit seinen zahlreichen Folgen für sie grosse Bedeutung gewinnen."

Worin die geheimnisvolle Beziehung des Endlichkeitsproblems zur Chemie liegen soll, erfahren wir nicht. Aber was soll man überhaupt zu einer Prophezeihung sagen, deren ganze Begründung in einem Spiel mit leeren Worten besteht! Hat doch niemand die entfernteste Vorstellung von den „chemischen Identitäten für Atomsymbole", die in der

[1]) Vergl. die Note des Herrn Alexejeff:

„Graphische Aufstellung des simultanen Systems einer kubischen und einer biquadratischen Form, wodurch die Übereinstimmung der atomistischen Theorie und der symbolischen Invariantentheorie hergestellt ist."

Nach Titel und Einleitung dieser Arbeit muss jeder erwarten, dass zwischen dem bezeichneten mathematischen Problem und irgend einem Problem der Chemie ein Zusammenhang hergestellt wird; was indessen ganz und gar nicht der Fall ist.

Ich habe seinerzeit über diese Note, die in den Berichten der Petersburger Physiko-chemischen Gesellschaft vom Jahre 1900 abgedruckt zu sein scheint, nicht referiert, weil ich offenbar Verfehltes nicht ohne Not ans Licht ziehen wollte, und weil ich meine Kenntnis der Arbeit lediglich einer Aufmerksamkeit des Herrn Alexejeff verdanke. Herr Alexejeff selbst hat mir nun fernere Rücksichtnahme der Art unmöglich gemacht.

Chemie der Zukunft eine so wichtige Rolle spielen sollen, oder auch nur von deren blosser Existenz. Herr Alexejeff selbst hat eine solche Vorstellung zugestandenermassen nicht: „Dagegen fehlen noch in der Chemie [den quantitativen Identitäten zwischen Invarianten] entsprechende chemische Identitäten für die Atomsymbole, welche die chemische Substanz der letzteren repräsentieren" (!). Und wer kann sagen, ob auch nur ein von dem Gordanschen Problem verschiedenes, aber diesem irgendwie verwandtes Problem existiert, das für die Chemie Bedeutung hätte?

Dies dürfte wohl genügen. Vielleicht hat es mit der Einrichtung von Universitätsvorlesungen[1]) über die besprochene Art von „mathematischer Chemie" wenigstens noch so lange Zeit, bis Herr Alexejeff, der ja deren Haupturheber zu sein scheint, klar wird sagen können, was er will. — Das Recht zu irren hat sicherlich ein jeder. Auch wird niemand einem Autor das harmlose Vergnügen missgönnen wollen, den Wert der eigenen Arbeiten mit einem Sondermassstab zu messen. Wer aber mit einem solchen Anspruch auftritt, der muss ihn wenigstens einigermassen rechtfertigen können!

Dass Herr Alexejeff mit dem am Schlusse seiner Note gemachten Versuch, durch eine Abschweifung von der Sache das Urteil seiner Leser zu beeinflussen, viel Glück haben wird, glaube ich nicht. Ich halte es für überflüssig, seine oder vielmehr seines Gewährsmannes irreleitende Behauptung zu berichtigen.

[1]) Gordan und Alexejeff, Sitzungsberichte der Physikalisch-medizinischen Societät zu Erlangen 1900, 134:

„Schlusswort: Den Studierenden der Chemie ist eine mathematische Vorbildung von Vorteil. Es ist wünschenswert, dass den Vorlesungen über Mathematik und Chemie auch solche über mathematische Chemie hinzugefügt werden."

Wir wollen gern glauben, dass hier Anwendungen der Mathematik auf Chemie überhaupt gemeint sind. Was aber vor allem gemeint ist, darüber lässt der Zusammenhang keinen Zweifel.

Greifswald, im Mai 1901.

Die Lähmung der Platinkatalyse durch Gifte.

Notiz von Dr. **R. W. Raudnitz** (Prag).

Bredig und Ikeda[1]) erörtern bei Besprechung des Mechanismus obigen Phänomens einzig und allein die Möglichkeiten, wie der Katalysator durch die Gifte beeinflusst werden könnte. Ebenso suchen sie die Giftwirkung der Blausäure auf das Zellleben in einer Veränderung bestimmter Gruppen des Protoplasmas durch dieselbe. Durch Untersuchungen über die Wirkung der Rhodanate auf die Wasserstoffsuperoxydkatalyse bin ich zu einer vollkommen entgegengesetzten Anschauung über den Angriffspunkt der Katalysen- und der Oxydationsgifte gelangt. Die von Schönbein bei der Katalyse durch Blut gefundene Thatsache, dass durch Abdampfen oder Abblasen Blausäure aus dem Blute wieder vollkommen entfernt werden kann, und ein derart von der Blausäure befreites Blut ebenso gut katalysiert wie unvergiftetes, spricht im Vorhinein dagegen, dass die Blausäure den Katalysator beeinflusse.

Nachfolgender Versuch belegt, dass nach Vertreibung der Blausäure die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds auch nicht um eine Spur langsamer vor sich geht als in der unvergifteten Probe. Je 50 ccm Milch werden in 4 Proben behufs sicherer Entfernung der Blausäure mit etwas Essigsäure und zur Verhinderung der Säuerung mit Thymollösung versetzt. I und II blieben ohne weiteren Zusatz, zu III und IV kam je 1 ccm $^1/_{10}$-norm. Blausäure. II und IV wurden gleichzeitig durchlüftet, bis der aus letzterer austretende Luftstrom Guajakkupferpapier nicht mehr bläute. Nun wurde zu allen Proben gleich viel Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt.

	Es entwickelten ccm Sauerstoff			
nach Minuten	I	II	III	IV
5	2·0	1·2	—	1·3
10	3·4	3·5	1·0	3·5
30	9·8	10·1	2·5	9·9

(Über die Methodik und ihre Begründung spreche ich mich in einer demnächst erscheinenden Arbeit aus.)

[1]) Diese Zeitschr. **37**, 1 (1901).

Wirken aber die Katalysengifte nicht auf den Katalysator, so ist es selbstverständlich, dass jede Wasserstoffsuperoxyd-Katalyse, durch welchen anorganischen oder organischen Stoff immer sie hervorgerufen wird, im allgemeinen durch die einzelnen Katalysengifte in der gleichen Weise gehemmt werden wird.

Diese Auffassung der Katalysenvergiftung hat weitere Bedeutung für die Begründung der Theorie jener Oxydationen — und dazu gehören die im Organismus ablaufenden —, welche nach den Anschauungen Traubes, Englers u. a. an die Bildung und Wiederzersetzung von Superoxyden geknüpft sind. Der Wirkungsmechanismus der Katalysen- und Oxydationsgifte ist ein ähnlicher, wie ihn Bodländer[1]) jenen Stoffen zuschreibt, welche das Leuchten des Phosphors, die Oxydation des Natriumsulfits verhindern.

---

[1]) Über langsame Verbrennung, S. 407. Stuttgart 1899, Enke.

Pharmakologisches Institut der Deutschen Universität Prag, Mai 1901.

Die dauernden Änderungen des Glases und die Verschiebung des Nullpunktes bei Thermometern[1]).

Von

L. Marchis.

II[2]).

(Beitrag zur Untersuchung der Härtung und des Anlassens des Glases.)

(Mit 12 Figuren im Text.)

§ 1. Schematisches System mit zwei Variablen, welches die Eigenschaften eines Thermometers darzustellen fähig ist.

In meiner ersten Abhandlung habe ich einige der Erscheinungen der Nullpunktsverschiebung eines Thermometers untersucht, indem ich dieses als ein System betrachtete, welches ausser von der absoluten Temperatur T nur von einer einzigen normalen Veränderlichen, nämlich von dem spezifischen Volumen v abhängt. Aber ein solches schematisches System ist zu einfach, es gestattet nicht, von allen Thatsachen Rechenschaft zu geben, und ich muss daher die ideale Darstellung des Zustandes einer Glasmasse wieder aufnehmen, um sie noch umzuändern und zu vervollständigen.

Um von den hauptsächlichsten Erscheinungen, welchen man beim Studium der Nullpunktsverschiebung der Thermometer begegnet, Rechenschaft zu geben, ist es notwendig, zu der mit Hysteresis begabten Veränderlichen v noch eine andere ebenfalls mit Hysteresis behaftete Veränderliche, nämlich die Variable x hinzuzufügen[3]). Diese Veränderliche

---

[1]) Auszug des Verf. aus seiner gleichnamigen: Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Bordeaux. Paris, A. Hermann 1898. — Memoires de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux (5) 4. Übersetzt von G. Bredig.

[2]) Der Teil I ist in dieser Zeitschr. **29,** 1 (1899) veröffentlicht worden.

[3]) Die Lektüre dieser Abhandlung kann nur dann mit Erfolg geschehen, nachdem man die theoretischen Abhandlungen von Herrn Duhem in dieser Zeitschrift **22,** 545; **23,** 193. 497. 709; **24,** 666 (1897); **28,** 577 (1899); **33,** 641; **34,** 312. 683 (1900); **37,** 91 (1901) gelesen hat. Die hier angewandten Begriffe sind die von Herrn Duhem.

bezeichnet den Grad einer allotropischen oder chemischen Umwandlung (Zersetzung, Verbindung, Änderungen eines allotropischen Zustandes)[1], deren Sitz die Glasmasse ist. Diese Umwandlung ist in einem gehärteten Glase vollständiger als in derselben, aber angelassenen (künstlich gealterten) Glassorte.

Beim Schwefel kann man durch die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff die Änderung genau erkennen und messen, welche den abgeschreckten Schwefel von dem angelassenen Schwefel unterscheidet (Änderung der Masse des unlöslichen Schwefels). Für die kohlenstoffhaltigen Eisensorten und Stahlarten ergeben sich wenigstens aus der Angreifbarkeit durch Säuren und aus der mikroskopischen Untersuchung einige Aufschlüsse über die Natur einer solchen allotropischen oder chemischen Änderung. Bei den Gläsern dagegen ist das Vorhandensein einer chemischen Änderung, welche um so vorgeschrittener ist, je härter das abgeschreckte Glas ist, eine reine Hypothese, welche (wie alle Hypothesen der Physik) uns durch die Analogie nahe gelegt und durch ihre experimentellen Folgerungen bestätigt worden ist.

Stützen wir uns auf die Existenz dieser mit Hysteresis behafteten chemischen Variablen x, indem wir ihr ähnliche Eigentümlichkeiten zuschreiben, wie sie die Untersuchungen der Metallurgen und besonders der Herren Barus und Strouhal bei der Härte der Eisenkarbide und der Stahlarten entdeckt haben, so werden wir in der That zur Aufstellung gewisser Sätze über die dauernden Änderungen gelangen, welche das spezifische Volumen v einer Glasmasse aufweisen muss, wenn man der Temperatur T einen bestimmten Cyklus von Änderungen auferlegt. Diese Sätze, in welchen nur die Variablen v und T explicit auftreten werden, und aus welchen die Variable x eliminiert sein wird, wird man der Prüfung durch den Versuch unterwerfen können trotz des Mangels an einem eigentümlichen Kennzeichen zur Erkennung und Messung der chemischen Variablen x, welche unseren Überlegungen als Hilfsmittel dienen soll.

Wir werden also annehmen:

1. dass eine Glasmasse definiert ist durch die Temperatur T, das

[1] Ich betone hier, dass diese chemische Änderung von beliebiger Natur sein kann. Dieser Gedanke scheint nämlich in der Vorstellung einiger Physiker noch nicht sehr klar zu sein (vgl. Séances de la Société Française de Physique. 16. Décembre 1898. Discussion entre M. Ch. Ed. Guillaume et M. H. Le Châtelier.) In meiner erwähnten Originalarbeit habe ich auf Seite 104—134 die Betrachtungen über die Notwendigkeit, die Variable x in die Zustandsdefinition einer Glasmasse einzuführen, entwickelt.

spezifische Volumen v und eine chemische Variable x, welche in einem stark gehärteten Glase grösser ist, als in demselben Glase nach starkem Anlassen. Wir wollen dieser Variablen den Namen „Härte" geben;

2. dass die beiden Variablen v und x Variable mit Hysteresis sind, d. h. dass jede unendlich kleine Änderung der Glasmasse von den beiden Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} dP &= \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(v,x,T)}{\partial v^2} dv + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(v,x,T)}{\partial v \partial x} dx + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(v,x,T)}{\partial v \partial T} dT \\ &\qquad + f_v(v,x,P,T) |dv| \\ 0 &= \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(v,x,T)}{\partial x \partial v} dv + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(v,x,T)}{\partial x^2} dx + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(v,x,T)}{\partial x \partial T} dT \\ &\qquad + f_x(v,x,P,T) |dx| \end{aligned}\right| \quad (1)$$

beherrscht wird, in welchen $\mathfrak{F}(v,x,T)$ eine eindeutige, endliche und stetige Funktion der den Systemzustand bestimmenden Variablen ist.

$f_v(v,x,P,T)$ und $f_x(v,x,P,T)$ sind ebenfalls eindeutige, endliche und stetige Funktionen; die erste ist der Hysteresiskoëffizient bezüglich der Variablen v, die zweite der Hysteresiskoëffizient der Variablen x. $|dx|$ und $|dv|$ sind die absoluten Werte der Änderungen der Variablen v und x.

P ist der normale und eindeutige Druck, welcher auf der Oberfläche des Glases lastet.

3. Die Gleichungen: $\left.\begin{aligned} f_v(v,x,P,T) &= 0 \\ f_x(v,x,P,T) &= 0 \end{aligned}\right\}$

definieren im Raume der (T, v, x) die natürliche Zustandsfläche des Glases.

4. Wenn man diese Fläche durch eine Ebene $v = v_1 =$ konst. schneidet, so wird sie längs einer natürlichen Zustandslinie (T,x) geschnitten, welche zu diesem Werte von v_1 gehört.

5. Die virtuelle Änderung, durch welche x bei konstantem v und konstantem T wachsen würde, ist eine endotherme:

$$\lambda(x, T, v_1) > 0.$$

6. Da das Glas ein System erster Art (vergl. Abhandl. I) ist, so ergiebt sich aus der vorstehenden Ungleichung, dass in der Ebene TOx:

a) die aufsteigenden Linien von links nach rechts ansteigen; die absteigenden Linien sich von rechts nach links herabsenken;

b) die durch Annahme 4. definierte natürliche Zustandslinie von links nach rechts ansteigt;

c) jeder geschlossene Kreisprozess linksläufig ist.

7. Zu beiden Seiten dieser natürlichen Zustandslinie befinden sich zwei Linien SS' und ss', welche bei den tiefen Temperaturen von ihr

entfernt liegen, sich aber der natürlichen Zustandslinie schnell nähern in dem Masse, als die Temperatur steigt, so dass sie bei hohen Temperaturen Asymptoten zu ihr werden. Die Linie SS' oberhalb der natürlichen Zustandslinie senkt sich zuerst von links nach rechts herab, zeigt ein Minimum und steigt dann schliesslich bei den hohen Temperaturen von links nach rechts an.

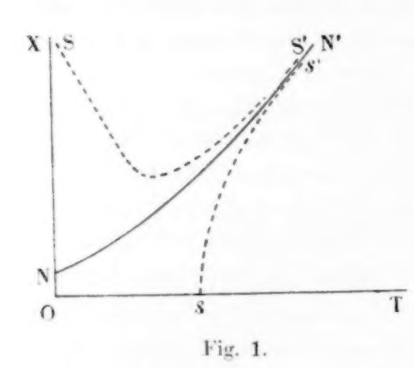


Fig. 1.

Innerhalb des Raumes $SS's s'$ hat die Funktion $f_x(v_1, x, P, T)$ einen sehr kleinen Wert. Dieses Gebiet ist das Gebiet der säkularen Härteänderungen.

8. Oberhalb der Linie SS' und unterhalb der Linie ss' ist der Hysteresiskoëffizient $f_x(v_1, x, P, T)$ nicht sehr klein.

Dem Gebiete oberhalb von SS' geben wir den Namen „Gebiet der mässigen Anlasswirkungen“, das Gebiet unterhalb von ss' nennen wir „Gebiet der mässigen Härtungen“.

9. Wenn der chemische Zustand unveränderlich bleibt, so wächst beim Glase sowohl wie bei den Metallen das spezifische Volumen mit der Temperatur.

10. Wenn die Temperatur konstant gehalten wird, so wächst beim Glase wie beim Eisen und beim Stahl (und zwar umgekehrt wie beim Nickel und den nickelreichen Stahlsorten) das spezifische Volumen mit x.

Nachdem das darstellende System des Zustandes einer Glasmasse durch die soeben aufgezählten Annahmen bestimmt ist, wollen wir die isobaren Änderungen eines solchen Systems untersuchen. Die Gleichungen, welche eine unendlich kleine Änderung dieses Systems bestimmen, sind die Gleichungen (1), in welchen $dP = 0$. (Annahme 2.) Wir wollen diese Gleichungen auf den folgenden besonderen Fall anwenden, welcher für die Untersuchung der Nullpunktsverschiebung der Thermometer genügen wird.

Wir betrachten das durch die Variablen v, x, T bestimmte System, welches wir soeben definiert haben. Wir denken uns, dass die Temperatur T, nachdem sie von dem Anfangswerte T_0 ausgegangen war, nach gewissen Änderungen wieder auf diesen Wert zurückkehre. Die Variablen v und x, welche von den anfänglichen Werten (v_0, x_0) ausgegangen waren, sollen zu den von (v_0, x_0) verschiedenen Endwerten (v_1, x_1) gelangen.

Wir wollen voraussetzen, dass die Hysteresiskoëffizienten

$$f_v(v, x, T) \quad \text{und} \quad f_x(v, x, T)$$

in dem Gebiete, in welchem sich die betrachteten Änderungen abspielen, nur kleine Werte haben mögen, ohne dass einer von ihnen gegen den anderen zu vernachlässigen wäre.

Herr Duhem hat in diesem Falle das folgende Theorem bewiesen:

Die dauernde Änderung $(v_1 - v_0)$ des spezifischen Volumens v kann annähernd durch die Summe der folgenden beiden anderen ersetzt werden:

1. durch die dauernde Änderung $(w_1 - v_0)$, welche dieselbe cyklische Änderung von T dem spezifischen Volumen in einem System auferlegen würde, worin f_x gleich Null, und welches im übrigen mit dem vorstehenden identisch wäre;

2. durch die dauernde Änderung $(v_{x_1} - v_0)$, welche dieselbe cyklische Änderung von T dem spezifischen Volumen auferlegen würde in einem Systeme, worin f_v gleich Null, und welches im übrigen mit dem obigen identisch wäre.

Das vorstehende Theorem zeigt seine Wichtigkeit in dem Umstande, dass man so die Untersuchung des verwickelten Systems, welches von zwei mit Hysteresiskoëffizienten behafteten Variablen (v, x) abhängt, zurückführt auf die Untersuchung von zwei Teilsystemen, welche in folgender Weise definiert werden:

1. Das erste Teilsystem hängt ab von den Variablen (w, ζ, T) [w spezifisches Volumen, ζ Härte, T Temperatur], aber der Hysteresiskoëffizient bezüglich der Variablen ζ hat einen verschwindenden Wert.

2. Das zweite Teilsystem hängt ab von den Variablen (v_x, x, T) [v_x spezifisches Volumen, x Härte, T Temperatur], aber der Hysteresiskoëffizient bezüglich der Variablen v_x hat einen verschwindenden Wert.

Nun ist die Untersuchung eines jeden dieser Teilsysteme einfacher als die des wirklichen oder resultierenden Systems. Wir wollen nun diese beiden Systeme in der That eines nach dem anderen betrachten.

1. Die aus den Gleichungen (1) abgeleiteten Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(w, \zeta, T)}{\partial w^2}\, dw + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(w, \zeta, T)}{\partial w \partial \zeta}\, d\zeta + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(w, \zeta, T)}{\partial w \partial T}\, dT \\ &\qquad + f_w(w, \zeta, T)\, dw \\ 0 &= \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(w, \zeta, T)}{\partial \zeta \partial w}\, dw + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(w, \zeta, T)}{\partial \zeta^2}\, d\zeta + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(w, \zeta, T)}{\partial \zeta \partial T}\, dT \end{aligned}\right\}, \qquad (2)$$

welche das erste Teilsystem bestimmen, gestatten, durch Integration der zweiten die Untersuchung dieses Systems zurückzuführen auf die eines

Systems, welches nur einzig von den Variablen (w, T) abhängt. In einem solchen Systeme stellt man die Änderungen des spezifischen Volumens w als Funktion der Temperatur durch eine ebene Konstruktion in der Ebene TOw dar [OT Abscissen, Ow Ordinaten]. Wenn z. B. die Temperatur T von T_0 ausgeht, um nach gewissen Änderungen wieder auf diesen Wert zurückzukommen, wenn ferner:

v_0 der Anfangswert von w,

w_1 der Endwert von w ist,

so wird die Änderung des spezifischen Volumens w dargestellt auf der Ordinate T_0 durch das Stück $\overline{w_1 - v_0}$.

Im Falle des Glases besitzt diese Darstellung in der Ebene TOw folgende Eigenschaften:

1. Die aufsteigenden Linien steigen von links nach rechts an. Die absteigenden Linien senken sich von rechts nach links herab.

2. Die natürliche Zustandslinie steigt von links nach rechts an.

3. Jeder geschlossene Kreisprozess ist linksläufig.

Wenn man so die Untersuchung der aufsteigenden und der absteigenden Linien in der Ebene TOw ausgeführt hat, gestattet die zweite der Gleichungen (2), nach der Integration eine Beziehung zwischen einem Punkte der Ebene TOw und einem Punkte der Ebene $TO\zeta$ aufzustellen. Sie vervollständigt so die Untersuchung des Systems, welches von den Variablen (w, ζ, T) abhängt.

2. Die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(v_x, x, T)}{\partial v_x^2} dv_x + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(v_x, x, T)}{\partial v_x \partial x} dx + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(v_x, x, T)}{\partial v_x \partial T} dT \\ 0 &= \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(v_x, x, T)}{\partial x \partial v_x} dv_x + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(v_x, x, T)}{\partial x^2} dx + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(v_x, x, T)}{\partial x \partial T} dT \\ &\quad + f_x(v_x, x, T) \,|dx| \end{aligned}\right\}, \tag{3}$$

welche das zweite Teilsystem definieren, gestatten durch die Integration der ersten, die Untersuchung dieses Systems auf die eines nur von den Variablen (x, T) abhängigen zurückzuführen. In einem solchen System stellen sich die Veränderungen der Härte x als Funktion der Temperatur in einer ebenen Konstruktion in der Ebene TOx dar [OT Abscissen, Ox Ordinaten]. Im Falle des Glases besitzt diese Darstellung in der Ebene TOx folgende Eigenschaften:

1. Die aufsteigenden Linien steigen von links nach rechts an, die absteigenden Linien senken sich von rechts nach links herab.

2. Die natürliche Zustandslinie steigt von links nach rechts an.

3. Jeder geschlossene Kreisprozess ist linksläufig.

Wenn man so die Untersuchung der aufsteigenden und der absteigenden Linien in der Ebene TOx ausgeführt hat, so gestattet die erste der Gleichungen (3), nach der Integration eine Beziehung zwischen einem Punkte der Ebene TOx und einem Punkte der Ebene TOv_x aufzustellen. Im vorliegenden Falle hat diese Operation eine grosse Bedeutung. Beim Glase nämlich können wir nur Volumveränderungen beobachten. Es ist uns aber unmöglich, direkte Aufschlüsse über die Veränderungen von x zu haben. Wenn wir also die dauernden Änderungen eines Thermometers studieren werden, für welches der Hysteresisköffizient f_v zu vernachlässigen ist, so sind die durch die Versuche gegebenen dauernden Volumänderungen solche von v_x, d. h. solche, welche von den entsprechenden Änderungen von x herrühren.

Man kann nun in dem sich hier bietenden Falle die folgenden Sätze aussprechen:

1. Jeder aufsteigenden Linie in der Ebene TOx entspricht in der Ebene TOv_x eine von links nach rechts aufsteigende Linie.

Jeder absteigenden Linie in der Ebene TOx entspricht in der Ebene TOv_x eine absteigende Linie, welche sich von rechts nach links herabsenkt.

2. Jedem geschlossenen linksläufigen Kreisprozess in der Ebene TOx entspricht in der Ebene TOv_x ein geschlossener linksläufiger Kreisprozess.

Wie kann man sich nun, nachdem die beiden Darstellungen in der Ebene TOw und in der Ebene TOv_x bestimmt sind, derselben bedienen, um die dauernde Änderung zu untersuchen, welche das spezifische Volumen v einer wirklichen Glasmasse oder eines wirklichen Thermometers erfährt, deren Temperatur gewisse Veränderungen durchgemacht hat und dann wieder auf ihren ursprünglichen Wert zurückkehrt?

Es seien v_0 und x_0 die Anfangswerte von v und von x, welche der Temperatur T_0 entsprechen.

Man zeichnet in der Ebene TOw die Bahn, welche der cyklischen Änderung von T entspricht. Diese Bahn führt den darstellenden Punkt (w, T) in einen Punkt mit den Koordinaten (T_0, w_1).

Man zieht in der Ebene TOv_x die Bahn, welche der cyklischen Veränderung von T entspricht. Diese Bahn führt den darstellenden Punkt (v_x, T) in einen Punkt mit den Koordinaten (T_0, v_{x_1}).

Ist v_1 das schliessliche spezifische Volumen des wirklichen Thermometers, so hat man:

$$v_1 - v_0 = \overline{(w_1 - v_0)} + \overline{(v_{x_1} - v_0)}. \qquad (4)$$

Die Addition der beiden Stücke ergiebt die gesuchte Gesamtänderung des spezifischen Volumens.

Ich werde in dieser Arbeit eine grosse Anzahl von Anwendungen dieses Theorems angeben.

Es ist aber jetzt an der Zeit, die hauptsächlichsten Kennzeichen anzugeben, welche von den dauernden Veränderungen der spezifischen Volume v_x und w dargeboten werden.

§ 2. Die dauernden Veränderungen der Variablen v_x und w.

Wir betrachten die Darstellung der Variablen v_x in der Ebene TOv_x (Fig. 2) und wollen voraussetzen, dass die Temperatur T, vom Werte T_0 ausgehend, von T_0 auf den Wert T_1 steige, der höher als T_0 sei, und dass sie dann wieder von T_1 auf T_0 abnehme.

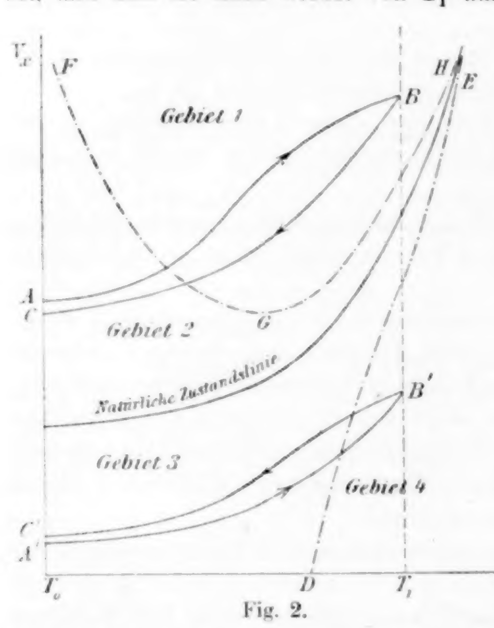


Fig. 2.

1. Wenn während der Erhitzung von T_0 auf T_1 der darstellende Punkt (v_x, T) eine aufsteigende Linie beschreibt, welche vollständig über der natürlichen Zustandslinie liegt, so beschreibt derselbe darstellende Punkt bei der Abkühlung von T_1 auf T_0 eine absteigende Linie BC, welche ganz unterhalb der aufsteigenden Linie AB, aber über der natürlichen Zustandslinie liegt. Die Veränderung des spezifischen Volumens v_x wird hier durch das Stück AC dargestellt, da dieses Stück negativ ist, so ist die Änderung von v_x eine Verminderung. Wir nennen dieses Gebiet das „Anlassgebiet."

2. Wenn während der Erhitzung von T_0 auf T_1 der darstellende Punkt eine aufsteigende Linie $A'B'$ (Fig. 2) beschreibt, welche vollständig unterhalb der natürlichen Zustandslinie liegt, so beschreibt derselbe darstellende Punkt während der Abkühlung von T_1 auf T_0 eine absteigende Linie $B'C'$, welche vollständig oberhalb der aufsteigenden Linie $A'B'$, aber unterhalb der natürlichen Zustandslinie

liegt. Die Änderung des spezifischen Volumens v_x wird hier durch das positive Stück $A'C'$ dargestellt. Die Veränderung von v_x besteht hier also in einer Zunahme. Wir nennen dieses Gebiet das „Härtungsgebiet."

3. Wenn endlich die Bahn des darstellenden Punktes teils im Härtungsgebiet, teils im Anlassgebiet gezogen wird, so kann die dauernde Veränderung des Volumens v_x sowohl eine Abnahme (Punkt B im Anlassgebiet) wie eine Zunahme (Punkt B' im Härtungsgebiet) sein. Wir werden später auf diesen Fall zurückkommen, um ihn ausführlicher zu besprechen.

Wir haben ferner im § 1 (Annahme 7, Fig. 1) angenommen, dass die Variable x und folglich auch die Variable v_x zu säkularen Veränderungen fähig ist, d. h. dass sich die Ebene TOv_x in vier Gebiete (Fig. 2) einteilen lässt:

Gebiet 1. Gebiet der mässigen Anlasswirkungen.
Gebiet 2. Gebiet der säkularen Anlasswirkungen.
Gebiet 3. Gebiet der säkularen Härtungen.
Gebiet 4. Gebiet der mässigen Härtungen.

Das Gebiet der säkularen Veränderungen (Gebiet 2 und 3), das bei tiefen Temperaturen breit ist, schnürt sich mit steigender Temperatur immer mehr zusammen. Übrigens sind die punktierten Linien FGH und DE, welche das Gebiet der säkularen Änderungen von den anderen Gebieten trennen, nicht Linien von unveränderlicher Lage, welche durch eine thermodynamische Gleichung definiert sind, sondern sie sind solche Linien, welche ihre Form und Lage ändern können, je nach der Genauigkeit der angewandten Beobachtungsmittel und nach der Dauer der Versuche[1]).

Nach Angabe dieser Definitionen werden wir die dauernden Änderungen des Volumens v_x mit der Temperatur T leicht kennzeichnen können. Diese Temperatur ist zu zwei Arten von cyklischen Veränderungen fähig:

1. Die Temperatur T schwankt innerhalb kleiner Beträge um einen Mittelwert Θ herum.

2. Die Temperatur erleidet Schwankungen von endlicher Amplitude $(T_1 - T_0)$ zwischen zwei Grenzen T_0 und $T_1 \cdot (T_1 > T_0)$.

Erster Fall:

Wir setzen zum Beispiel voraus, dass die mittlere Amplitude dieser sehr kleinen Schwingungen und ihre mittlere Anzahl in der Zeiteinheit konstant bleiben. Wir wollen ferner voraussetzen, dass der anfängliche darstellende Punkt sehr hoch im Anlassgebiete auf der Ordinate, welche durch den Punkt Θ geht, (Fig. 3) liege. [Wir werden später sehen, dass dies der Fall bei einem neuen Thermometer ist.]

[1]) Vgl. die Abhandlung, wo Herr Duhem diese Linien definiert: Diese Zeitschrift **34**, 322 (1900).

Im Anfang ist die Abnahme von v_x schnell. Aber der absolute Wert der Geschwindigkeit, mit der v_x sich ändert, sinkt schnell. In der Ebene TOv_x senkt sich der darstellende Punkt auf der Ordinate Θ zuerst sehr schnell, aber die Geschwindigkeit seines Laufes nimmt sehr schnell ab. Dies ist die Periode der schnellen Anlasswirkung.

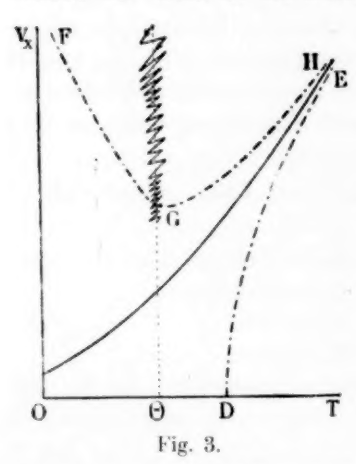


Fig. 3.

Nachdem die Verminderungsgeschwindigkeit von v_x an absolutem Werte ziemlich klein, wenn auch noch deutlich geworden ist, nimmt sie dann allmählich mit grosser Langsamkeit ab. Der darstellende Punkt auf der Ordinate Θ nähert sich der natürlichen Zustandslinie mit grosser Langsamkeit, aber eine kleine Zahl von Schwankungen ist hinreichend, um eine deutliche Volumenveränderung bemerklich zu machen. Dies ist die Periode der mässigen Anlasswirkung.

Schliesslich wird, obwohl der darstellende Punkt von der natürlichen Zustandslinie noch entfernt ist, die Verminderungsgeschwindigkeit von v_x äusserst klein, so dass Tage und Wochen notwendig sind, bis man diese Abnahme bemerken kann, welche sich auch über viele Jahre hinaus erstrecken kann. Dies ist die Periode der säkularen Anlasswirkung[1]).

Zweiter Fall:

Die Bahn des darstellenden Punktes in der Ebene TOv_x während der Schwankungen $(T_0\ T_1\ T_0)$ strebt einem Grenzkreisprozess $\Gamma(T_0, T_1)$ zu. Diese Verschiebung der Bahn zeigt aber die folgenden Besonderheiten:

Zunächst erzeugt jede Schwankung eine merkliche Abnahme von v_x. Der absolute Wert dieser Änderungen nimmt aber von einer Schwankung zur folgenden schnell ab. In der Ebene TOv_x beschreibt der darstellende Punkt (v_x, T) eine Reihe von aufsteigenden und absteigenden Linien. Im Anfang sind diese Linien sehr weit voneinander entfernt, aber sie kommen einander bald in merklicher Weise näher. Dies ist die Periode, in welcher die Schwankungen eine schnelle Anlasswirkung zur Folge haben.

Am Ende einer gewissen Anzahl von Schwankungen wird die durch eine jede Temperaturschwankung erzeugte Abnahme von v_x schwach,

---

[1]) Wir werden später die Beziehungen sehen, welche es zwischen diesen Veränderungen von v_x und der Nullpunktsverschiebung der Thermometer giebt.

aber sie ist am Ende einer kleinen Anzahl von Schwankungen noch recht merklich. Während dieser Periode bringen die Schwankungen eine mässige Anlasswirkung mit sich.

Em Ende einer beträchtlichen Anzahl von Temperaturschwankungen erzeugt schliesslich jede Schwankung nur noch eine unmerkliche Verminderung von v_x, obwohl in der Ebene TOv_x die Bahn des darstellenden Punktes noch erheblich vom geschlossenen Kreisprozesse $\Gamma(T_0, T_1)$ entfernt ist und die natürliche Zustandslinie noch nicht trifft. Um eine merkliche Abnahme von v_x zu beobachten, ist eine sehr grosse Zahl von Schwankungen nötig. Die Schwankungen erzeugen nur noch eine säkulare Anlasswirkung.

Wenn man mehrere Hunderte von Schwankungen ausführt, so fährt die Bahn des Punktes (v_x, T), welche jetzt von einer aufsteigenden und einer absteigenden Linie, die nahezu zusammenfallen, gebildet wird, fort, sich langsam zu senken. Es tritt ein Augenblick ein, wo sie die natürliche Zustandslinie schneidet. Sie ist dann zum Teil im Gebiete der säkularen Härtungen und zum Teil im Gebiete der säkularen Anlasswirkungen gezogen. Nach Tausenden von Schwankungen endlich fällt sie mit dem geschlossenen Kreisprozesse $\Gamma(T_0, T_1)$ zusammen, welcher sich aus einer aufsteigenden und einer absteigenden Linie, die sich nahezu decken, zusammensetzt.

Dies sind die hauptsächlichsten Kennzeichen, welche von den Veränderungen der Variablen v_x gezeigt werden, wenn die Temperatur T entweder unendlich kleine Schwankungen oder Schwankungen von endlicher Amplitude erleidet.

Welches sind nun unter denselben Bedingungen die Kennzeichen der Veränderungen, welche das spezifische Volumen w des ersten Teilsystems zeigt?

Wie im vorangehenden betrachten wir nacheinander zwei Fälle.

Erster Fall: Wir betrachten die natürliche Zustandslinie in der Ebene TOw. Die anfängliche Stellung des darstellenden Punktes ist über oder unter dieser Linie, sie ist aber nicht weit von derselben entfernt. Wir erzeugen nun sehr kleine Temperaturschwankungen um einen Mittelwert Θ herum. Der darstellende Punkt nähert sich sehr schnell dem Punkte der natürlichen Zustandslinie, welcher die Abscisse Θ hat. Er strebt seinem Endzustande in ziemlich kurzer Zeit zu.

Zweiter Fall: Wenn die Temperaturschwankungen eine endliche Amplitude $(T_1 - T_0)$ haben, so giebt es einen geschlossenen Grenzkreisprozess $C(T_0, T_1)$. In der Ebene TOw liegt der anfängliche darstellende Punkt über oder unter diesem Kreisprozess in einer mässigen Entfer-

nung von ihm. Es genügt im allgemeinen die Erzeugung einer mässigen Anzahl von Temperaturschwankungen, um die Bahn des darstellenden Punktes dahin zu bringen, dass sie sich nur sehr wenig von dem geschlossenen Kreisprozesse $\mathfrak{C}(T_0, T_1)$ unterscheidet.

Wir haben soeben die hauptsächlichsten Kennzeichen der Änderungen der spezifischen Volumina w und v_x bei cyklischen Änderungen der Temperatur T angegeben. Die von einer cyklischen Temperaturänderung erzeugten Änderungen des spezifischen Volumens v des resultierenden Systems (des wirklichen Thermometers) ergeben sich durch algebraische Addition der beiden Veränderungen der spezifischen Volumina der Teilsysteme. Hieraus folgen die Gesetze der Nullpunktsverschiebung der Thermometer, indem sich der Nullpunkt im umgekehrten Sinne verschiebt, als wie das spezifische Volumen v des untersuchten Thermometers. Die Untersuchung dieser Gesetze an der Hand der soeben entwickelten theoretischen Grundsätze soll den Gegenstand der folgenden Paragraphen ausmachen.

§ 3. **Die stark angelassenen Thermometer.**

Wir nehmen eine Glasmasse und setzen voraus, dass der Hysteresiskoëffizient $f_x(v, x, T)$ genügend klein sei, so dass man ihn im allgemeinen gegen den anderen vernachlässigen kann. Man nennt dann ein solches Glas stark angelassen.

Es ergiebt sich aus dieser Definition unmittelbar, dass ein stark angelassenes Thermometer ein System mit solchen Eigenschaften bildet, wie wir sie dem ersten Teilsysteme [w spezifisches Volumen, ζ Härte, T Temperatur], d. h. einem durch die Gleichungen (2) bestimmten Systeme zugeschrieben haben. Aus diesem Vergleich ergiebt sich unmittelbar der folgende Satz:

Wenn ein Thermometer stark angelassen ist, so sind die dauernden Änderungen seines spezifischen Volumens w annähernd gegeben durch die Gesetze, welche die isobaren, dauernden Änderungen eines nur von zwei Variablen, w und T, abhängigen Systems beherrschen.

Die theoretische Definition des stark angelassenen Thermometers wird uns zu einer Gesamtheit von Folgerungen führen, die sich durch das Experiment bestätigen lassen. Diese Sätze bilden die experimentelle Definition des stark angelassenen Thermometers.

Satz I. Übergang eines Grenzkreisprozesses $\mathfrak{C}(T_0, T_1)$ in einen Grenzkreisprozess $\mathfrak{C}(T_0, T_2)$ und umgekehrter Rückgang.

Wir wollen ein Thermometer betrachten, welches für das Gebiet (T_0, T_1); $T_1 > T_0$ stark angelassen ist und zwischen diesen beiden Temperaturen hin und her schwankt. Während dieser Schwankungen verfolgt der darstellende Punkt von v_x im Gebiete der säkularen Veränderungen (Ebene TOv_x) eine aufsteigende und eine absteigende Linie, welche sich nahezu decken.

Wir wollen voraussetzen, dass der darstellende Punkt des Volumens w in der Ebene TOw den Kreisprozess $\mathcal{C}(T_0, T_1)$ oder $S_0 S_0'$ (Fig. 4) beschreibe. Nach Erreichung dieser Grenze wollen wir das Instrument auf eine Temperatur T_2 bringen, welche höher als T_1, aber derart gewählt ist, dass bei dieser Änderung der darstellende Punkt des Volumens v_x nicht aus dem Gebiete der säkularen Änderungen in der Ebene TOv_x heraustritt. Während der Erwärmung von T_0 auf T_2 beschreibt der darstellende Punkt des Volumens w in der Ebene TOw eine aufsteigende Linie $S_0 S_0' A$. Wir wollen nun das Thermometer schnell von T_2 auf T_0 zurückführen. Der darstellende Punkt des Volumens v_x beschreibt eine absteigende Linie, welche mit der während der Erwärmung verfolgten aufsteigenden Linie zusammenfällt. Der darstellende Punkt des Volumens w folgt in der Ebene TOw einer absteigenden Linie AB, welche die Ordinate T_0 in einem Punkte B schneidet, welcher über S_0 liegt. Schliesslich führen wir noch eine Reihe von Schwankungen zwischen T_0 und T_2 aus. Der darstellende Punkt in der Ebene TOv_x verlässt das Gebiet der säkularen Veränderungen nicht. Der darstellende Punkt verfolgt eine Reihe von aufsteigenden und absteigenden Linien, welche alsbald der aufsteigenden und der absteigenden Linie, die den Kreisprozess $S_1 S_1'$ bilden, unendlich nahe kommen. Schliesslich erhalten wir einen Grenzkreisprozess $\mathcal{C}(T_0, T_2)$ oder $S_1 S_1'$, welcher höher liegt als der vorangehende Grenzkreisprozess $S_0 S_0'$. Wenn wir bemerken, dass das wirkliche Thermometer identisch ist mit dem ersten Teilsystem (w, ζ, T), und dass der Nullpunkt eines Thermometers sich senkt oder erhebt, je nachdem das spezifische

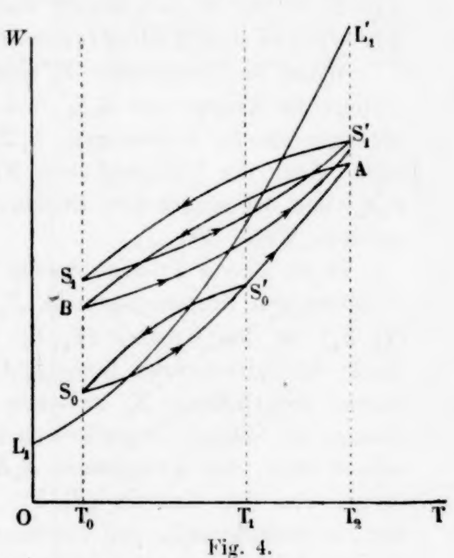


Fig. 4.

Volumen des Glases zu- oder abnimmt, so sehen wir, dass der Nullpunkt im Verhältnis zu seiner ersten Stellung sich senkt, wenn der darstellende Punkt den Grenzprozess $S_1 S_1'$ beschreibt.

Nachdem wir diesen letzten Grenzkreisprozess $S_1 S_1'$ erhalten haben, wollen wir von neuem zwischen T_0 und T_1 Schwankungen ausführen. Am Ende einer passenden Anzahl von Schwankungen finden wir wieder den Kreisprozess $S_0 S_0'$.

Wenn die Temperatur T_2 niedriger als T_1, aber höher als T_0 ist, so liegt der Kreisprozess $S_0 S_0'$, welcher dem Intervall (T_0, T_2) entspricht, niedriger als der Kreisprozess $\Sigma_1 \Sigma_1'$, der zu dem Intervall (T_0, T_1) gehört. Aber der Übergang vom Kreisprozess $\Sigma_1 \Sigma_1'$ zum Kreisprozess $S_0 S_0'$ und der umgekehrte Rücklauf vollzieht sich in der soeben angegebenen Weise (Fig. 5).

In der Ebene TOw beschreibt der darstellende Punkt des Volumens w zuerst den Grenzkreisprozess $\Sigma_1 \Sigma_1'$. Wenn man von den Grenzen (T_0, T_1) zu den Grenzen (T_0, T_2) übergeht, so folgt der darstellende Punkt der aufsteigenden Linie $\Sigma_1 A$, dann einer absteigenden Linie AB, welche die Ordinate T_0 zwischen Σ_1 und S_0 schneidet. Schliesslich bringen die Schwankungen zwischen T_0 und T_2 den darstellenden Punkt schnell dazu, den Kreisprozess $S_0 S_0'$ zu beschreiben. Geht man wiederum von den Grenzen (T_0, T_2) auf die Grenzen (T_0, T_1) über, so bringen die Schwankungen den darstellenden Punkt wieder dahin zurück, die den Kreisprozess $\Sigma_1 \Sigma_1'$ bildende aufsteigende und absteigende Linie zu verfolgen. In der Ebene TOv_x bleibt der darstellende Punkt des Volumens v_x während aller dieser Änderungen im Gebiete der säkularen Härteänderungen. Es giebt hier also keinen Anlass, dauernde Änderungen des zweiten Teilsystems in Rechnung zu ziehen, und das wirkliche Thermometer kann als identisch mit dem ersten Teilsysteme betrachtet werden. Folglich steigt in der obigen Versuchsreihe der Nullpunkt des Thermometers, wenn der darstellende Punkt des Volumens w den Kreisprozess $S_0 S_0'$ beschreibt. Er senkt sich in der Reihe von Schwankungen, welche den darstellenden Punkt des Volumens w wieder veranlassen, die aufsteigende und die absteigende Linie des Kreisprozesses $\Sigma_1 \Sigma_1'$ zu verfolgen.

Der Versuch bestätigt alle diese Folgerungen der Theorie. (Vergl. S. 197—201 meiner ausführlichen Arbeit.)

Satz II: Rückkehr zu dem Grenzkreisprozess $\mathcal{C}(T_0, T_1)$, nachdem das Thermometer auf eine Temperatur über oder unter T_1 gebracht worden ist.

Wir betrachten ein stark angelassenes Thermometer, welches zwischen den Grenzen T_0 und T_1 schwankt. Es sei $S_0 S_0'$ der Grenzkreisprozess, welcher in der Ebene TOw von dem darstellenden Punkte des Volumens w (Fig. 6) beschrieben wird. Wir erhitzen das Thermometer auf eine Temperatur T_2, welche nicht zu hoch über T_1 liegt, so dass in der Ebene TOv_x der darstellende Punkt des Volumens v_x nicht aus dem Gebiete der säkularen Änderungen heraustritt. In der Ebene TOw verfolgt der darstellende Punkt während dieser Erhitzung die aufsteigende Linie $S_0 S_0' A$.

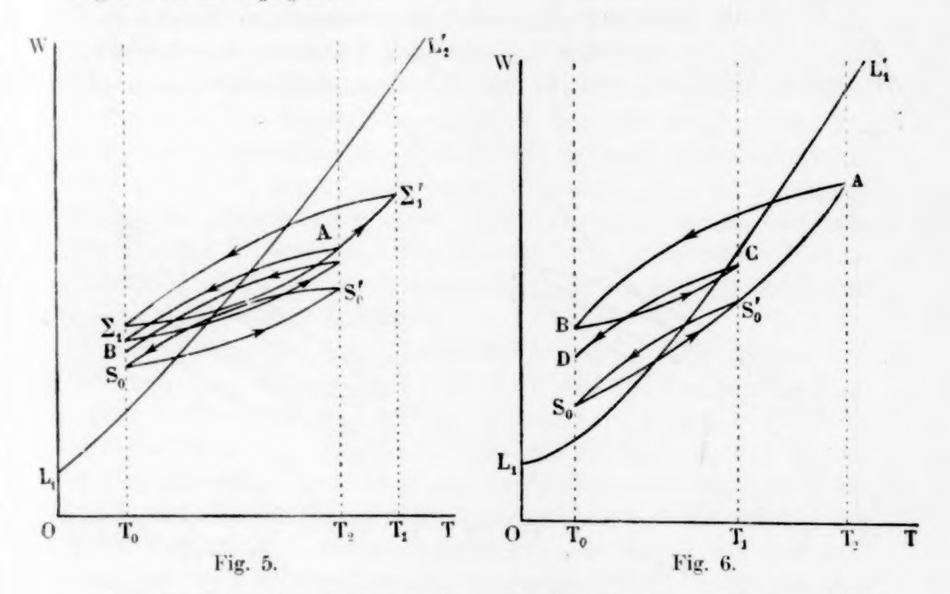


Fig. 5. Fig. 6.

Wir wollen das Thermometer schnell von T_2 auf T_0 abkühlen. Der darstellende Punkt des Volumens w folgt der absteigenden Linie AB, welche die Ordinate T_0 über S_0 schneidet. In der Ebene TOv_x folgt der darstellende Punkt des Volumens v_x einer absteigenden Linie, welche mit der während der Erwärmung beschriebenen aufsteigenden Linie zusammenfällt.

Schliesslich wollen wir neue Schwankungen zwischen den Grenzen T_0 und T_1 erzeugen. In der Ebene TOw beschreibt der darstellende Punkt eine Reihe von aufsteigenden Linien in der Art von BC und eine Reihe von absteigenden Linien in der Art von CD, um alsbald einer Bewegung längs des geschlossenen Kreisprozesses $S_0 S_0'$ zuzustreben. In der Ebene TOv_x bleibt der darstellende Punkt im Gebiete der säkularen Änderungen, wo er miteinander zusammenfallende aufsteigende

und absteigende Linien beschreibt. Wenn man sich also von den beim wirklichen Thermometer dargebotenen Erscheinungen Rechenschaft geben will, so genügt es, in der Ebene TOw den Weg des darstellenden Punktes des Volumens w zu verfolgen. Man ersieht daraus, dass der darstellende Punkt auf Ordinate T_0, welcher zuerst über S_0 ist, sich am Ende einer passenden Anzahl von Schwankungen gegen den Grenzwert S_0 hin zu senken strebt. Der Nullpunkt des Thermometers, der zuerst **erniedrigt** ist, kommt durch eine **Steigung** in seine **ursprüngliche** Lage zurück.

Wenn die Temperatur T_2 nicht höher, sondern niedriger als T_1 ist, so folgt der darstellende Punkt des Volumens w während der schroffen Abkühlung von T_2 auf T_0 einer absteigenden Linie AB,

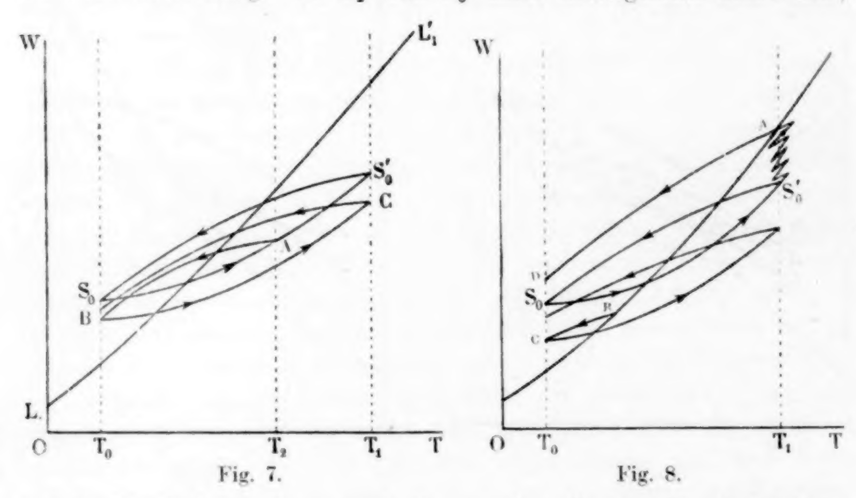


Fig. 7. Fig. 8.

welche die Ordinate T_0 unterhalb von S_0 schneidet. In den folgenden Schwankungen zwischen den Grenzen T_0 und T_1 beschreibt der darstellende Punkt eine Reihe von aufsteigenden Linien nach Art von BC und eine Reihe von absteigenden Linien, welche alsbald der aufsteigenden und der absteigenden Linie, die den Grenzkreisprozess $S_0 S_0'$ umschliessen, unendlich nahe kommen. Wenn man auf der Ordinate T_0 die verschiedenen Stellungen dieses darstellenden Punktes betrachtet, so sieht man, dass er, zuerst unter S_0 gelegen, sich erhebt und allmählich der Grenze S_0 zustrebt (Fig. 7).

Der Nullpunkt des Thermometers, der zuerst **gestiegen** war, **senkt** sich und kommt wieder in seine **anfängliche** Lage zurück. [Vergl. die experimentellen Bestätigungen S. 204—206 meiner ausführlichen Arbeit.]

Satz III. Rückkehr zum Grenzkreisprozess $\mathcal{C}(T_0, T_1)$ nach einer langsamen Abkühlung von der höheren Temperatur T_1 aus. Gegeben sei ein stark angelassenes Thermometer, welches sehr viele Male zwischen den Grenzen T_0 und T_1 in der Art hin und her geschwankt habe, dass der darstellende Punkt des Volumens w den Grenzkreisprozess $S_0 S_0'$ in der Ebene TOw beschreibe. Nachdem man dieses Instrument auf die Temperatur T_1 gebracht hat, hält man es kurze Zeit bei derselben und lässt es dann langsam von T_1 auf T_0 erkalten. In der Ebene TOw folgt nun der darstellende Punkt nahezu der natürlichen Zustandslinie bei den hohen Temperaturen von A bis B (Fig. 8). Bei den tiefen Temperaturen, wenigstens solange die Abkühlung nicht unendlich langsam ist, trennt sich der darstellende Punkt von der natürlichen Zustandslinie und folgt einer absteigenden Linie BC, welche mit der Ordinate T_0 unterhalb von S_0 zum Schnittpunkt kommt. Dieser ist von S_0 um so mehr entfernt, je langsamer die Abkühlung gewesen ist. Wenn man unter diesen Bedingungen die dauernde Änderung des Volumens v_x vernachlässigt und das wirkliche Thermometer als identisch mit dem ersten Teilsysteme betrachtet, so wird man zu folgenden Schlüssen geführt:

Der Nullpunkt des Thermometers ist um so höher gestiegen, je längere Zeit man zur Abkühlung des Instrumentes verbraucht hat. Wenn man nun in diesem Augenblicke das Thermometer von neuem zwischen den Grenzen T_0 und T_1 hin und her schwanken lässt, so steigt der darstellende Punkt des Volumens w, welches der Temperatur T_0 entspricht, bei jeder Schwankung auf der Ordinate T_0. Am Ende einer gewissen Anzahl von Schwankungen fällt er von neuem mit S_0 zusammen. Der Nullpunkt des Thermometers sinkt und kommt in seine ursprüngliche Lage zurück.

[Die experimentellen Bestätigungen, vergl. S. 207—212 meiner ausführlichen Arbeit.]

Satz IV. Ansteigen der oberen Spitze des Grenzkreisprozesses $\mathcal{C}(T_0, T_1)$, wenn das Thermometer einige Zeit bei der höheren Temperatur T_1 gehalten worden ist.

Wir wollen ein für das Intervall (T_0, T_1) stark angelassenes Thermometer betrachten. Nach einer genügenden Anzahl von Schwankungen beschreibt der darstellende Punkt des Volumens w in der Ebene TOw den Grenzkreisprozess $\mathcal{C}(T_0, T_1)$ oder $S_0 S_0'$ (Fig. 8). Während der vorangehenden Schwankungen ist das Thermometer eine hinreichend lange Zeit τ bei der Temperatur T_1 gehalten worden, so dass das In-

strument vollständig auf diese Temperatur T_1 gelangt ist. Diese Zeit τ überschreitet übrigens im allgemeinen nicht die Dauer von einigen Minuten. Wenn der Grenzkreisprozess erreicht ist, wollen wir nun das Thermometer bei der Temperatur T_1 eine Zeit τ_1 erhalten, die viel länger als τ ist. Während dieser Zeit τ erfährt das Thermometer Schwankungen um T_1 herum. In der Ebene TOw erhebt sich die Spitze S_0' und strebt dem Punkte A der natürlichen Zustandslinie zu (Fig. 8). Hieraus folgt, dass man bei der Ablesung der Thermometerangabe, die der Temperatur T_1 entspricht, die Quecksilbersäule sinken sieht.

Anstatt diese Messung zu machen, wollen wir das Thermometer sehr schnell von T_1 auf T_0 abkühlen, nachdem es eine Zeit τ_1 lang der Temperatur T_1 ausgesetzt gewesen ist. Der darstellende Punkt des Volumens w folgt der absteigenden Linie AD, welche die Ordinate T_0 über S_0 schneidet. Nehmen wir an, dass bei allen diesen Änderungen der darstellende Punkt des Volumens v_x nicht aus dem Gebiete der säkularen Veränderungen herausgekommen ist, so kann man die dauernde Änderung von v_x vernachlässigen. Vergleichen wir daher die Nullpunktslagen des wirklichen Thermometers, wenn der Punkt (w, T) in S_0 und in D ist, so müssen wir im zweiten Falle den Nullpunkt gesunken finden.

Dies wird durch den Versuch bestätigt (vergl. S. 214—223 meiner ausführlichen Arbeit).

Sehr langsame, ansteigende Nullpunktsbewegung eines stark angelassenen Thermometers.

Wir haben soeben im vorangehenden ein stark angelassenes Thermometer als ein System mit identischen Eigenschaften, wie wir sie dem ersten Teilsysteme zuerkannten, behandelt. Wir haben die dauernden Veränderungen des Volumens v_x beständig vernachlässigt. Das ist nun aber nur eine Annäherungsrechnung, denn wenn sich während der dem wirklichen Thermometer auferlegten Änderungen der darstellende Punkt des Volumens v_x im Gebiete der säkularen Änderungen bewegt, so beschreibt er darin aufsteigende und absteigende Linien, welche nur annähernd miteinander zusammenfallen. Hieraus folgt, dass, wenn diese Anzahl von aufsteigenden und von absteigenden Linien sehr beträchtlich ist, die zum Beginn der Änderung verfolgte aufsteigende und die am Schlusse verfolgte absteigende Linie nicht mehr in unendlich kleinen, sondern in endlichen, wenn auch kleinen Entfernungen voneinander liegen. Folglich erzeugt die betrachtete Änderung eine dauernde Veränderung des Volumens v_x, welche nicht mehr zu vernachlässigen

ist. Man hat nicht mehr das Recht, die dauernde Volumänderung des wirklichen Thermometers gleich der dauernden Volumänderung des ersten Teilsystems zu setzen. Um sich Rechenschaft von den Verschiebungserscheinungen des Thermometernullpunktes zu geben, muss man nicht allein auf eine einzige ebene Darstellung in der Ebene TOw zurückgreifen, sondern es ist notwendig, auch die Bahnen der darstellenden Punkte des Volumens w und des Volumens v_x zu untersuchen.

Das folgende Beispiel wird diese Überlegungen gut begreiflich machen. Wir betrachten ein stark angelassenes Thermometer als ein System, welches ausser von der Temperatur T nur noch von einer einzigen normalen, mit Hysteresis behafteten Variablen, dem spezifischen Volumen, abhängt. [Erstes Teilsystem.] Eine Folgerung dieser Definition ist die folgende:

Wir nehmen ein stark angelassenes Thermometer, welches zwischen zwei Temperaturen T_0 und $T_1, T_1 > T_0$ schwankt. Am Schlusse einer kleinen Zahl von Schwankungen beschreibt der darstellende Punkt des spezifischen Volumens w in der Ebene TOw den Grenzkreisprozess $\mathfrak{C}(T_0, T_1)$. Nun ist dieser Grenzkreisprozess der einzige und folglich konstant. Welches also auch die Anzahl der Schwankungen sein mag: wenn das Thermometer zu dieser Grenze gelangt ist, hört der Nullpunkt auf, sich zu verschieben.

Die Erfahrung bestätigt diese Folgerung der Theorie nicht in aller Strenge. Wenn man, nachdem das Thermometer in seinem Grenzzustand angelangt ist, eine kleine Anzahl von Schwankungen (50 oder 60 zum Beispiel) ausführt, so findet man wohl, dass dieser Grenzzustand konstant ist. Der Nullpunkt hört auf, sich zu verschieben. Wenn man aber die Schwankungen eine gewisse Zeitlang fortsetzt, so stellt man fest, dass der Nullpunkt des Thermometers weiter steigt, und dass dieses Ansteigen fast unendlich lange fortdauert in dem Masse, als man die Anzahl der Schwankungen wachsen lässt.

Um sich von dieser Erscheinung Rechenschaft zu geben, genügt es, die vom darstellenden Punkte des Volumens v_x beschriebene Bahn zu betrachten, während der darstellende Punkt des Volumens w dem Umrisse des geschlossenen Kreisprozesses $\mathfrak{C}(T_0, T_1)$ folgt. Beziehen wir uns auf die Fig. 9, und sei A_0 die Stellung des darstellenden Punktes des Volumens v_x im Beginn einer Reihe von Schwankungen $(T_0\,T_1\,T_0)$. Während dieser Schwankungen beschreibt der Punkt (v_x, T) zwischen den Ordinaten T_0 und T_1 und in der Ebene TOv_x eine Reihe von-

einander unendlich naheliegenden aufsteigenden und absteigenden Linien. Am Ende einer hinreichenden Zahl von Schwankungen ist der darstellende Punkt des Volumens v_x auf der Ordinate T_0 vom Punkte A_0 zum Punkte C_0 gelangt. Die dauernde Änderung des Volumens v_x ist nicht Null, sondern gleich dem negativen Stücke $\overline{A_0 C_0}$, welches einen endlichen Wert hat. Nun ist die dauernde Änderung des Volumens w Null. Das Stück $\overline{A_0 C_0}$ stellt also auch die dauernde Änderung des spezifischen Volumens v des wirklichen Thermometers dar. Da $\overline{A_0 C_0}$ eine

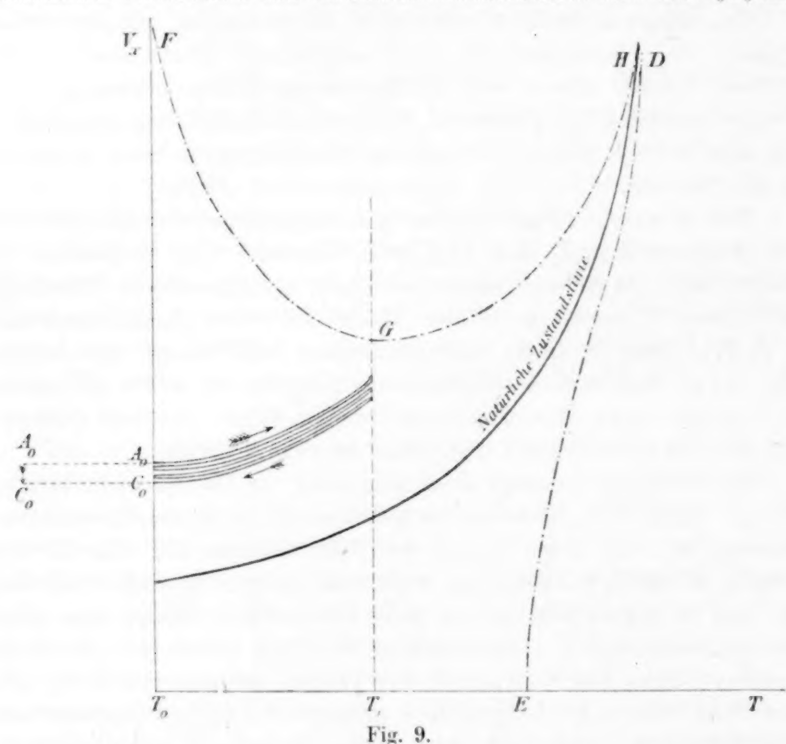


Fig. 9.

Abnahme des spezifischen Volumens darstellt, so hat sich der Nullpunkt des Thermometers während der Reihe von Schwankungen zwischen den Grenzen T_0 und T_1 gehoben. Man versteht schliesslich, dass unter diesen Bedingungen sich das Ansteigen des Nullpunktes unendlich lange fortsetzen kann.

Diese Erscheinung der fortdauernden Nullpunktserhöhung eines Thermometers macht die Festsetzung einer Grenze notwendig, innerhalb deren wir die Nullpunktsverschiebungen einzig und allein den säkularen Änderungen des Volumens v_x zuschreiben wollen. Diese Übereinkunft,

durch die alle Versuche miteinander vergleichbar gemacht werden, ist die folgende:

In den verschiedenen Versuchsreihen betrachten wir die Nullpunktsverschiebungen eines Thermometers jedesmal dann als nur allein von den säkularen Änderungen des Volumens v_x herrührend, wenn bei den Temperaturschwankungen die mittlere Erhöhung pro Schwankung gleich oder kleiner als 0·0008° ist.

Schliesslich sei bemerkt, dass die Erfahrung die in diesem Paragraphen ausgesprochenen Sätze nur mit einer Annäherung bestätigt, die von der Grössenordnung der säkularen Schwankungen des Volumens v_x ist. (Wenn man sich von dem erhaltenen Grade der Annäherung überzeugen will, vergl. Kap. V meiner ausführlichen Arbeit.)

§ 4. Die Methode der Störungen.

Wir betrachten ein wirkliches Thermometer, welches für das Intervall (T_0, T_1), $T_1 > T_0$ stark angelassen ist. Am Ende einer passenden Anzahl von Schwankungen ist das wirkliche Thermometer zu einem solchen Grenzzustande gelangt, dass der darstellende Punkt des Volumens w in der Ebene TOw einen geschlossenen Kreiprozess $\mathcal{C}(T_0, T_1)$ oder $S_0 S'_0$ beschreibt. Was den darstellenden Punkt des Volumens v_x anbetrifft, so verschiebt er sich im Gebiete der säkularen Änderungen der Ebene TOv_x. Wir wollen annehmen, dass die Anzahl der Schwankungen, welche dazu nötig ist, um den darstellenden Punkt des Volumens w dahin zu bringen, das System $S_0 S'_0$ zu beschreiben, nicht sehr gross sei. Die dauernde Änderung der Volumens v_x ist dann zu vernachlässigen, und die Ordinate des Punktes S_0 in der Ebene TOw kann zur Darstellung des Wertes des spezifischen Volumens des wirklichen Thermometers in dem Zustande genommen werden, in welchen es die Schwankungen gebracht haben. Der Wert dieser Ordinate sei w_0.

Nachdem so der Anfangszustand des wirklichen Thermometers wohl bestimmt ist, wollen wir dieses Instrument auf eine Temperatur T_2 über T_1 bringen, dann kühlen wir es schnell bis auf die Temperatur T_0 ab, schliesslich erzeugen wir neue Schwankungen zwischen den Grenzen T_0 und T_1. Es müssen zwei Fälle unterschieden werden:

1. Während der betrachteten Änderung [Erhitzung von T_0 auf T_2 und dann Abkühlung von T_2 auf T_0] bleibt der darstellende Punkt des Volumens v_x im Gebiete der säkularen Veränderungen auf der Ebene TOv_x.

Die dauernde Änderung des Volumens v_x ist zu vernachlässigen. Das Thermometer kehrt in seinen anfänglichen Zustand zurück.

2. Während der betrachteten Änderung [Schwankung T_0 T_2 T_0] beschreibt der darstellende Punkt des Volumens v_x in der Ebene TOv_x eine Bahn, welche zum Teil aus dem Gebiete der säkularen Änderungen heraustritt.

Die dauernde Veränderung des Volumens v_x nach der Schwankung $T_0\,T_2\,T_0$ wird dargestellt durch ein gewisses Stück auf der Ordinate T_0, das wir mit ψ bezeichnen. Nach der Schwankung $T_0\,T_2\,T_0$ vollziehen wir eine neue Reihe von Schwankungen zwischen den Grenzen T_0 und T_1. Wenn das wirkliche Thermometer für das Intervall (T_0, T_1) sehr stark angelassen ist, so folgt der darstellende Punkt des Volumens v_x im allgemeinen während dieser zweiten Reihe von Schwankungen einer Reihe von aufsteigenden und absteigenden Linien, welche nahezu zusammenfallen und im Gebiete der säkularen Änderungen liegen. Wenn die Schwankungen der zweiten Reihe nicht sehr zahlreich sind, so erzeugen sie keine erhebliche dauernde Veränderung des Volumens v_x. Das Stück ψ stellt also die gesamte dauernde Änderung des Volumens v_x nach der Reihe von Änderungen, die wir soeben analysiert haben, dar.

In der Ebene TOw geht der darstellende Punkt (w, T) von S_0 aus, um nach der zweiten Reihe von Schwankungen wieder dorthin zurückzukehren. Aber die Ordinate des Punktes S_0 ist nicht mehr gleich dem spezifischen Volumen des wirklichen Thermometers, wie es der Temperatur T_0 entspricht. Wenn man in der Ebene TOw das zur Temperatur T_0 gehörige spezifische Volumen des wirklichen Thermometers darstellen will, so muss man den Punkt S_0 auf der Ordinate T_0 in passendem Sinne um eine Strecke verschieben, welche dem absoluten Werte des Stückes ψ gleich ist. Es sei Σ_0 die neue Stellung des Punktes S_0. Die Ordinate dieses Punktes stellt bei der Temperatur T_0 den Wert des spezifischen Volumens des wirklichen Thermometers in seinem neuen Zustand dar. Diese Ordinate ist übrigens gleich $w_0 + \psi$. Je nach dem Vorzeichen des Stückes ψ, d. h. je nach der Natur der Änderung des Thermometers während der Schwankung $(T_0\,T_2\,T_0)$ ist der Punkt Σ_0 entweder oberhalb oder unterhalb des Punktes S_0. Diesen verschiedenen Stellungen des Punktes Σ_0 in Bezug auf den Punkt S_0 entsprechen verschiedene Zustandsänderungen des wirklichen Thermometers. Diese Zustandsänderungen hier zu untersuchen, ist nun unsere Aufgabe.

Wir nennen jede Temperaturschwankung, welche ausserhalb der Grenzen T_0 und T_1 ausgeführt wird, eine **„Störung“**.

Es bleibt nun noch die Angabe übrig, wie das Vorzeichen von ψ ist. Hierzu genügt die Betrachtung der verschiedenen Gebiete, in welche man die Ebene TOv_x einteilen kann. Unter der Voraussetzung, dass die Schwankung $(T_0 T_2 T_0)$ den darstellenden Punkt des Volumens v_x in das eine oder andere dieser Gebiete fortzieht, werden wir wissen, wie der zweite Grenzpunkt mit der Ordinate $w_0 + \psi$ im Verhältnis zum ersten Grenzpunkte S_0 mit der Ordinate w_0 gelegen ist.

Diese Auseinandersetzung gestattet ein systematisches Studium über das Anlassen eines Thermometers, d. h. bei der verwickelten Erscheinung der Nullpunktsverschiebung eine Untersuchung über die Frage, welcher Teil dieser Verschiebung die dauernde Veränderung des Volumens v_x darstellt.

Wir eliminieren nämlich mit Hilfe des soeben angegebenen Verfahrens in dem Endergebnis einer Versuchsreihe die dauernden Änderungen des Volumens w. Wenn also in zwei solchen Versuchsreihen die Grenzzustände eines Thermometers verschieden sind, so kann man diese Thatsache nur den dauernden Veränderungen des Volumens v_x und folglich den dauernden Änderungen des Anlass- oder Härtungszustandes des untersuchten Thermometers zuschreiben.

Die sogenannte „Methode der Störungen" gestattet uns also eine systematische Untersuchung des Anlassens (künstlichen Alterns) eines wirklichen Thermometers.

Die verschiedenen Gebiete der Ebene TOv_x.

In einem vorangehenden Paragraphen haben wir die Ebene TOv_x in zwei grosse Gebiete eingeteilt:

1. Das Gebiet der Anlasswirkungen, welches über der natürlichen Zustandslinie liegt,

2. das Gebiet der Härtungen, welches unter der natürlichen Zustandslinie liegt.

Wir betrachten ein Thermometer, das wir die Schwankung $(T_0 T_2 T_0)$ durchmachen lassen, und verfolgen in der Ebene TOv_x den Weg des darstellenden Punktes des Volumens v_x.

Es sind mehrere Fälle zu unterscheiden:

1. Die Bahn des darstellenden Punktes des Volumens v_x liegt ganz im Gebiete der Anlasswirkungen.

Der darstellende Punkt verfolgt den Weg $A_1 B_1 C_1$ (Fig. 10). Das Stück $A_1 C_1$ stellt die dauernde Änderung des Volumens v_x dar.

ψ ist negativ.

2. Die Bahn des darstellenden Punktes des Volumens v_x liegt ganz im Gebiete der Härtungen.

Der darstellende Punkt verfolgt den Weg $A_5 B_5 C_5$. Das Stück $A_5 C_5$ stellt die dauernde Änderung des Volumens v_x dar.

ψ ist positiv.

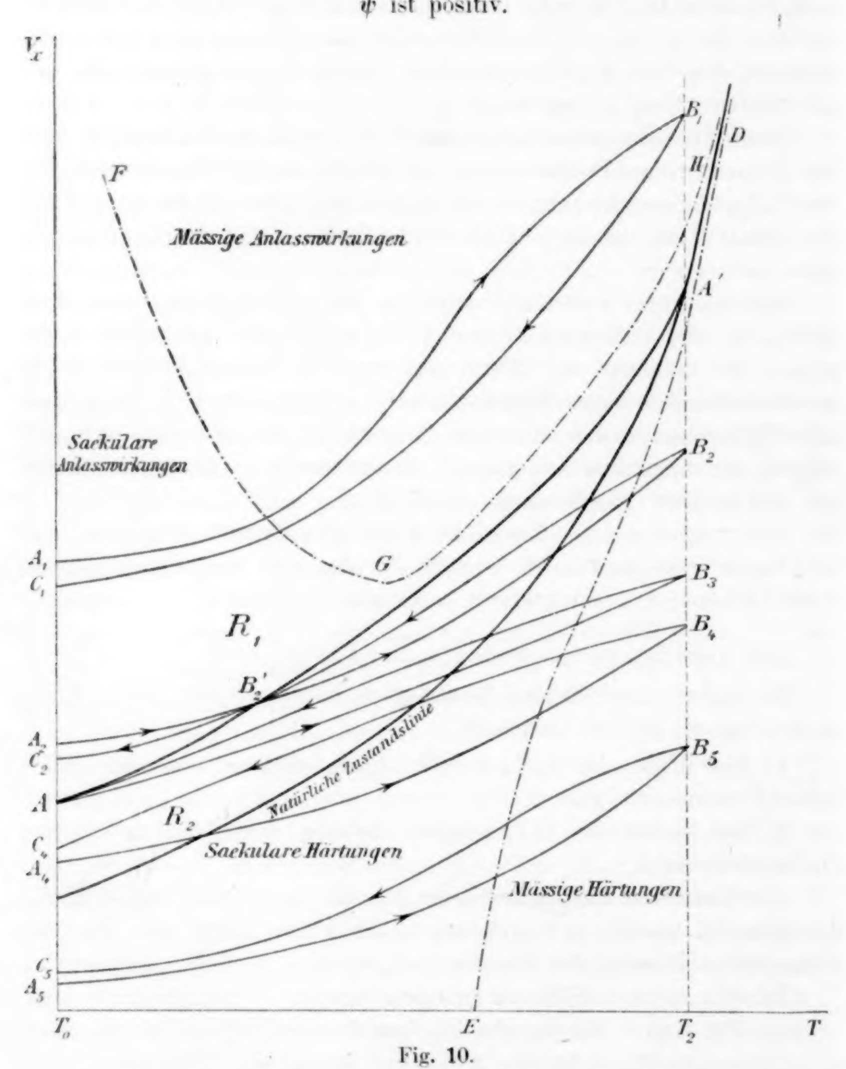


Fig. 10.

3. Die Bahn des darstellenden Punktes des Volumens v_x liegt teils im Gebiete der Anlasswirkungen und teils im Gebiete der Härtungen.

Um zu wissen, welches in diesem Falle das Vorzeichen von ψ ist, muss man eine neue Unterabteilung des Gebietes der Anlasswirkungen einführen.

Denken wir uns alle geschlossenen Kreisprozesse beschrieben zwischen der Temperatur T_2 und den Temperaturen unter T_2, welche zwischen T_2 und T_0 liegen.

Alle diese Kreisprozesse haben eine Spitze auf der Ordinate T_2, und die zweite Spitze auf einer Kurve, welche vom Punkte A' ausgeht. Diese Kurve[1]) ist im vorliegenden Falle vollständig auf der linken Seite der natürlichen Zustandslinie gelegen. Zudem ist der Winkelkoëffizient der Tangente an einen Punkt dieser Kurve grösser als die Winkelkoëffizienten der aufsteigenden und der absteigenden Linie, welche durch diesen Punkt gehen. In der Fig. 10 wird diese Kurve durch $A'B_2'A$ dargestellt.

Das Gebiet der säkularen Anlasswirkungen zeigt sich somit in zwei Teilgebiete zerlegt, in das Gebiet R_1 und das Gebiet R_2. Das Gebiet R_1 liegt über der Kurve $A'B_2'A$, das Gebiet R_2 liegt zwischen dieser Kurve und der natürlichen Zustandslinie.

Es sind daher drei Fälle zu unterscheiden:

(α) Der darstellende Punkt des Volumens v_x geht von einem Punkte der Ordinate T_0 im Gebiete R_1 aus.

Der darstellende Punkt verfolgt einen Weg von der Art $A_2B_2'B_2B_2'C_2$.

Die dauernde Änderung des Volumens v_x wird durch das Stück A_2C_2 dargestellt.

ψ ist negativ.

(β). Der darstellende Punkt des Volumens v_x geht von einem Punkte der Ordinate T_0 aus, welcher im Schnittpunkt dieser Ordinate mit der Kurve $A'B_2'A$ liegt.

Der darstellende Punkt des Volumens v_x geht von A aus und kehrt dorthin zurück, nachdem er den geschlossenen Kreisprozess AB_3 beschrieben hat.

ψ ist gleich Null.

(γ) Der darstellende Punkt des Volumens v_x geht von einem Punkte der Ordinate T_0 aus, welcher im Gebiete R_2 gelegen ist.

Der darstellende Punkt verfolgt den Weg $A_4B_4C_4$. Die dauernde Änderung des Volumens v_x wird dargestellt durch das Stück A_4C_4.

ψ ist positiv.

---

[1]) Über die Eigenschaften dieser Kurve vergl. P. Duhem oder auch mein ausführliches Werk S. 64.

Diese Erörterung führt zu den folgenden Schlüssen:

Wir betrachten ein Thermometer, welches wir die Schwankung $(T_0\,T_2\,T_0)$ durchmachen lassen. Die dauernde Änderung des Volumens v_x ist gleich ψ.

1. Wenn der darstellende Punkt dieses Volumens v_x auf der Ordinate T_0 über der Linie $A'B_2'A$ liegt, so ist ψ negativ.

Nun ist das spezifische Grenzvolumen des wirklichen Thermometers nach der Versuchsreihe:

Schwankungen $(T_0\,T_2\,T_0)$;

Schwankungen zwischen den Grenzen T_0 und T_1

gleich $w_0 + \psi$.

Es giebt also in diesem Falle dauernde Verminderung des spezifischen Grenzvolumens des wirklichen Thermometers und folglich **Ansteigen des Nullpunktes.**

Wenn nun ψ negativ ist, sagen wir, dass das wirkliche Thermometer während der Schwankung $(T_0\,T_2\,T_0)$ eine Anlasswirkung[1]) erlitten hat.

Wenn am Schlusse der zweiten Reihe von Schwankungen zwischen T_0 und T_1 eine **Erhöhung** des Nullpunktes vorhanden ist, so hat die Störung eine **Anlasswirkung** erzeugt.

2. Wenn der darstellende Punkt des Volumens v_x auf der Ordinate T_0 unterhalb der natürlichen Zustandslinie liegt, so ist ψ positiv.

Es giebt hier eine dauernde Zunahme des spezifischen Grenzvolumens des wirklichen Thermometers und folglich eine **Nullpunktserniedrigung.**

Wenn ψ positiv ist, sagen wir, dass das Thermometer während der Schwankung $(T_0\,T_2\,T_0)$ eine Härtung erfahren hat.

Wenn also am Schlusse der zweiten Reihe von Schwankungen zwischen den Grenzen T_0 und T_1 **Nullpunktserniedrigung** vorhanden ist, so hat die Störung eine **Härtung** erzeugt.

3. Wenn der darstellende Punkt des Volumens v_x auf der Ordinate T_0 im Gebiete R_2 zwischen der Kurve $A'B_2'A$ und der natürlichen Zustandslinie gelegen ist, so kann ψ positiv oder negativ sein. Es ist negativ, wenn bei der untersuchten Änderung die Bahn des darstellenden Punktes vollständig im Gebiete der Anlass-

[1]) Diese Bezeichnung ergiebt sich aus den Namen, welche wir den verschiedenen Gebieten der Ebene TOv_x gegeben haben, und aus der oben erwähnten Thatsache, dass eine dauernde Abnahme von v_x jedesmal dann stattfindet, wenn die Bahn des darstellenden Punktes des Volumens v_x völlig im Anlassgebiete liegt.

wirkungen liegt. Es ist positiv, wenn diese Bahn teils im Anlassgebiet und teils im Härtungsgebiet liegt.

Durch die Störung kann also in diesem Falle eine Härtung oder ein Anlassen des wirklichen Thermometers hervorgerufen werden.

Wir haben soeben die Bedingungen angegeben, unter welchen eine Störung $(T_0 T_2 T_0)$ eine Härtung oder eine Anlasswirkung erzeugt. Die Betrachtung der Fig. 10 gestattet uns, noch weiter zu gehen.

Wenn die beiden Temperaturen T_0 und T_2, $T_2 > T_0$, gegeben sind, so ist es für eine Härtungswirkung einer Störung $(T_0 T_2 T_0)$ notwendig, dass der darstellende Punkt in der Ebene TOv_x auf der Ordinate T_0 und vor der Störung unterhalb $A'B_2'A$ liegt. Wenn dieser Punkt zu gleicher Zeit im Gebiete der säkularen Anlasswirkungen ist, so stellt er für das wirkliche Thermometer einen bestimmten Anlasszustand dar, welcher um so stärker ist, je näher dieser Punkt der natürlichen Zustandslinie, und je ferner er folglich der Kurve $A'B_2'A$ ist. Man sieht also, dass die Störung $(T_0 T_2 T_0)$ nur dann eine Härtung hervorrufen kann, wenn bei der Temperatur T_0 das wirkliche Thermometer in einen gewissen Anlasszustand gebracht worden ist.

Die Kurve $A'B_2'A$ schneidet die Ordinate T_0 in einem Punkte A, dessen Ordinate um so grösser ist, je grösser die Differenz $T_2 - T_0$ selbst ist.

Hieraus folgt, dass zwecks einer Härtung der Anlasszustand, den das wirkliche Thermometer haben muss, um so geringer sein muss, je grösser die Temperaturdifferenz $T_2 - T_0$ ist. Aber wohlgemerkt: Wenn dieser Anlasszustand bei der Temperatur T_0 erreicht ist, giebt es nicht notwendig eine Härtungswirkung, wenn man das Thermometer auf die Temperatur T_2 gebracht hat. Hier kann Härtung oder Anlasswirkung stattfinden je nach der Bahn, welcher der darstellende Punkt des Volumens v_x in der Ebene TOv_x folgt.

Dies sind die hauptsächlichsten Schlüsse, zu welchen die Theorie führt. Diese stellt so den Einfluss der dauernden Änderungen des Volumens v_x auf die Nullpunktsverschiebung eines wirklichen Thermometers fest.

Die Erfahrung bestätigt diese Ergebnisse in ihren kleinsten Einzelheiten. [Bezüglich der experimentellen Bestätigungen vgl. meine ausführliche Arbeit S. 239—258.]

§ 5. **Die Grenze der Grenzen.**

Wir wollen Versuchsreihen von der Art machen, dass der Plan einer jeden der folgende sei:

Schwankungen zwischen T_0 und T_1; Grenze: θ_0[1]);
Störung bei der Temperatur $T_2 > T_1$;
Schwankungen zwischen T_0 und T_1: Grenze: θ_0'.

Wir beobachten die folgenden Ergebnisse:

Im allgemeinen ist $\theta_0 - \theta_0'$ zuerst positiv. Es giebt **Härtung**, wenigstens für die erste Reihe. Dann wird $\theta_0 - \theta_0'$ negativ, es vollzieht sich eine Anlasswirkung. Ferner nimmt in diesem letzten Falle der absolute Wert von $\theta_0 - \theta_0'$ von einer Versuchsreihe zur anderen beständig ab.

Wenn der absolute Wert dieser Grösse $\theta_0 - \theta_0'$ genügend klein geworden ist, so dass sich die von ihr erreichten Werte den säkularen Veränderungen des Volumens v_x zuschreiben lassen, so sagt man, dass man für die Schwankungen zwischen den Grenzen T_0 und T_1 und für die Störung bei der Temperatur T_2 zu der **Grenze der Grenzen** gelangt sei.

Wir werden später zahlreiche Beispiele des Vorhandenseins dieser Grenze der Grenze sehen[2]).

Aber eine wichtige Aufgabe zieht hier sofort unsere Aufmerksamkeit auf sich.

Betrachten wir ein Thermometer, welches für die folgenden experimentellen Bedingungen:

Schwankungen zwischen T_0 und T_1;
Störung bei einer Temperatur T_2 oberhalb von T_1

zu seiner Grenze der Grenzen gelangt ist.

Nachdem man diese Grenze der Grenzen erhalten hat, wollen wir diejenige suchen, welche den folgenden experimentellen Bedingungen entspricht:

Schwankungen zwischen T_0 und T_1;
Störung bei einer Temperatur T_3, welche niedriger als T_2, aber höher als T_1 ist.

---

[1]) Ich bezeichne mit θ_0 den Grenzwert der Angabe des untersuchten Thermometers, welcher der Temperatur T_0 des Normalinstrumentes entspricht, wenn man eine genügende Anzahl von Schwankungen zwischen den Grenzen T_0 und T_1 ausgeführt hat.

[2]) Betreffs der Einzelheiten aller Versuche vergl. meine ausführliche Arbeit S. 258—272.

Ist die zweite Grenze der Grenzen identisch mit der ersten? Im allgemeinen kann man verneinend antworten. Im folgenden Paragraphen werden wir eine vollständige Lösung dieser Frage geben.

Wir wollen nun aber die folgenden Versuchsreihen ausführen:

Ein Thermometer schwankt sehr vielmal zwischen den Temperaturen T_0 und T_1 hin und her. Man erzeugt eine Störung bei einer Temperatur T_2 oberhalb von T_1, und man sucht die Grenze der Grenzen, welche dieser Gesamtheit von Bedingungen entspricht.

Nachdem man diese Grenze der Grenzen erhalten hat, sucht man die Grenze der Grenzen bezüglich der folgenden Bedingungen:

$$\begin{cases} \text{Schwankungen zwischen } T_0 \text{ und } T_1; \\ \text{Störung bei einer Temperatur } T_3,\ T_1 < T_3 < T_2. \end{cases}$$

Nachdem man zu dieser neuen Grenze der Grenzen gelangt ist, wiederholt man die Versuche, indem man von neuem T_2 als Temperatur der Störung nimmt, und so fort.

Der Versuch führt zu folgenden Schlüssen:

Wenn die Temperaturen T_2 und T_3 genügend voneinander verschieden sind (wenn sie sich z. B. um etwa hundert Grad unterscheiden), so scheinen die verschiedenen erhaltenen Grenzen der Grenzen zuerst ziemlich schnell einem gemeinsamen Werte zuzustreben.

Schliesslich, am Ende einer passenden Anzahl von Operationen, erhält man anstatt einer absoluten Grenze der Grenzen zwei Grenzen der Grenzen, nämlich die eine bezüglich der Störung bei der Temperatur T_2, und die andere bezüglich der Störung bei der Temperatur T_3.

Die folgende Tabelle nach Versuchen mit dem Thermometer 32 688 zeigt gut die Bedingungen, unter welchen man die Versuche[1]) ausführt, und die Natur der erhaltenen Ergebnisse.

§ 6. Form des Gebietes der säkularen Änderungen des spezifischen Volumens v_x.

Wir wollen jetzt zeigen, dass die soeben von uns festgestellte Existenz von zwei Grenzen der Grenzen ein experimenteller Beweis derjenigen Form ist, welche wir bisher für das Gebiet

---

[1]) Bezüglich der Einzelheiten dieser Versuche vergl. meine ausführliche Arbeit S. 282—292.

Thermometer

Stiel geteilt in ganze und halbe Millimeter. Der Grad macht ungefähr 10 mm
Man hat es eine sehr grosse Anzahl von Schwankungen zwischen diesen beiden
Das Versuchsverfahren ist folgendes:

1. Schwankungen zwischen $T_0 = 60°$ und $T_1 = 100°$. 2. Störung bei T_2
310° als Störungstemperatur, dann von neuem $T_3 = 185°$. 3. Neue Schwankungen

Änderungen der Grenze der Grenze, wenn

Bezeichnung der Versuchsreihen	Temperatur, bei welcher die Störung erzeugt worden ist	Grenzstellung des Punktes 60 beim Beginn einer Reihe θ_0	Grenzstellung des Punktes 60 am Ende einer Reihe θ_0'
I. (170 Schwank.)	185°	167·50	166·15
II. (166 „	185°	166·15	166·25
III. (180 „	185°	166·25	166·25
IV. (172 „	310°	166·25	163·25
V. (227 „	310°	163·25	163·85
VI. (220 „	310°	163·85	164·00
VII. (205 „	310°	164	164
VIII. (245 „	185°	164	164·85
IX. (235 „	185°	164·85	165
X. (240 „	185°	165	165
XI. (265 „	310°	165	164·50
XII. (65 „	Diese Reihe wurde ausgeführt, nachdem das Thermometer drei Monate bei der gewöhnlichen Laboratoriumstemperatur verweilt hatte.		164·65
XIII. (199 „	310°	164·65	164·35
XIV. (163 „	310°	164·35	164·35
XV. (159 „	185°	164·35	165
XVI. (175 „	185°	165	165
XVII. (188 „	310°	165	164·50
XVIII. (185 „	310°	164·50	164·50
XIX. (162 „	185°	164·50	165·15
XX. (175 „	310°	165·15	164·50
XXI. (161 „	185°	164·50	165·15

Bemerkung: Diese Tabelle beweist **das Vorhandensein zweier Grenzen**
Temperatur 185°, die andere 164·50 ist bezüglich auf die Störung bei
gens zu säkularen Änderungen fähig.

32688.

aus. Dieses Thermometer ist für das Intervall 60—100° stark angelassen worden. Grenzen $T_0 = 60°$ und $T_1 = 100°$ durchmachen lassen.

= 185°; wenn man dann die Grenze der Grenzen erhalten hat, nimmt man T_2 = zwischen 60—100°.

die Störungstemperatur veränderlich ist.

$\theta_0 - \theta_0'$ in Graden	Grenzen der Grenzen	Änderungen der Grenze der Grenzen
+0·135° (Härtung)	„	„
−0·01° (Anlasswirkung)	„	„
0·00°	166·25	„
+0·3° (Härtung)	„	„
−0·06° (Anlasswirkung)	„	„
−0·015° (Anlasswirkung)	„	„
−0·00°	164	Sie befindet sich 0·225 unterhalb der vorangehenden
−0·085° (Anlasswirkung)	„	„
−0·015° (Anlasswirkung)		
0·00°	165	Sie befindet sich 0·1° über der vorangehenden
+0·05° (Härtung)	„	„
−0·015° (Anlasswirkung)	„	„
+0·03° (Härtung)	„	„
0·00°	164·35	Sie befindet sich 0·065° unter der vorangehenden
−0·065° (Anlasswirkung)	„	„
0·00°	165	Sie befindet sich 0·065° über der vorangehenden
+0·05° (Härtung)	„	„
0·00°	164·50	Sie befindet sich 0·05° unter der vorangehenden
−0·065° (Anlasswirkung)	165·15	Sie befindet sich 0·065° über der vorangehenden
+0·065° (Härtung)	164·50	Sie befindet sich 0·065° unter der vorangehenden
−0·065° (Anlasswirkung)	165·15	Sie befindet sich 0·065° über der vorangehenden

der Grenzen, die eine 165·15 ist bezüglich auf die Störung bei der der Temperatur 310°. Diese beiden Grenzen der Grenzen sind übri-

der säkularen Veränderungen des Volumens v_x angenommen haben.

Da die Frage nach der Form des Gebietes der säkularen Änderungen eine der wichtigsten in dieser Arbeit ist, so wollen wir auf dieselbe näher eingehen und zeigen, dass man durch obige Annahme von einer grossen Anzahl von Thatsachen Rechenschaft geben kann, die sich anscheinend auf eine andere Weise nicht erklären lassen.

Zunächst wollen wir uns von der möglichen Existenz zweier Grenzen der Grenzen Rechenschaft geben. Zu diesem Zwecke wollen wir mittels der vorgeschlagenen Theorie die Versuche der vorstehenden Tabelle deuten.

1. Wir nehmen an, ein Thermometer sei zur Grenze der Grenze gelangt für die folgenden Bedingungen:

Schwankungen zwischen T_0 und T_1;
Störung bei $T_2 > T_1$.

In der Ebene TOv_x bleibt nun der darstellende Punkt (v_x, T) während der Schwankungen zwischen T_0 und T_1 im Gebiete der säkularen Änderungen. Während der Störung bei T_2 verfolgt der darstellende Punkt die aufsteigende Linie (1, 2) (Fig. 11) und dann eine mit dieser nahezu zusammenfallende absteigende Linie[1]). Der darstellende Punkt durchquert bei seinem Hin- und Hergange auf derselben sehr schnell das Gebiet der mässigen Anlasswirkungen, d. h. er beschreibt in diesem Gebiete nur eine einzige aufsteigende Linie während der Erwärmung und nur eine einzige absteigende Linie während der Abkühlung.

Nach der Störung führt das Thermometer zwischen T_0 und T_1 eine Reihe von Schwankungen aus, während welcher der darstellende Punkt des Volumens v_x nicht aus dem Gebiete der säkularen Veränderungen herauskommt. Infolge dieser Schwankungen verschiebt sich der darstellende Punkt auf der Ordinate T_0 vom Punkte 1 bis zum Punkte 3, welcher dem ersteren äusserst nahe liegt.

2. Man erzeugt die Schwankung $(T_0\ T_3\ T_0)$. Bei dieser Störung folgt der darstellende Punkt der aufsteigenden Linie (3, 4) (Fig. 11). Während der Zeit, wo das Thermometer auf der Temperatur T_3 bleibt, nachdem es dieselbe erreicht hat, verschiebt sich dann der darstellende Punkt von der Stellung 4 nach der Stellung 5. Wenn schliesslich das Instrument nach T_0 zurückkommt, verfolgt der darstellende Punkt die absteigende Linie (5, 6). Neue Schwankungen zwischen T_0 und T_1

[1]) Wegen der Deutlichkeit von Fig. 11 habe ich in derselben die absteigende Linie mit der aufsteigenden (1, 2) zusammenfallen lassen.

führen den darstellenden Punkt des Volumens v_x, das der Temperatur T_0 entspricht, von der Stellung 6 in die sehr naheliegende Stellung 7. Die Störung $(T_0\,T_3\,T_0)$ hat also eine Anlasswirkung erzeugt, die durch das Stück (3, 7) dargestellt wird.

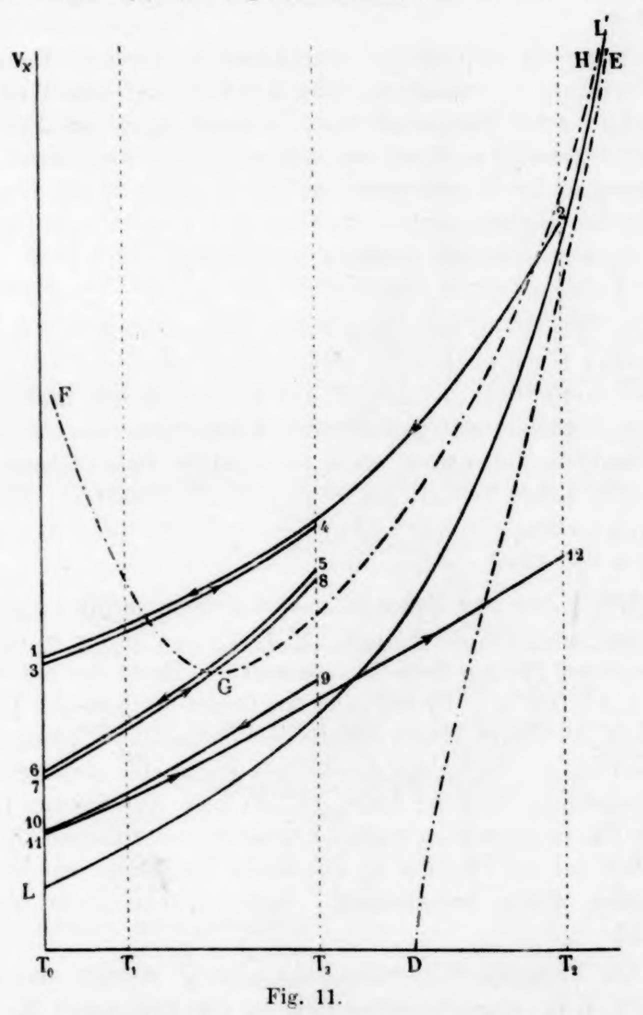


Fig. 11.

3. Wir wollen eine neue Schwankung $(T_0\,T_3\,T_0)$ erzeugen. Der darstellende Punkt verfolgt den Weg:

aufsteigende Linie (7, 8);
Stücke von aufsteigenden und absteigenden Linien um die Ordinate T_3 herum; absteigende Linie (9, 10).

Eine neue Reihe von Schwankungen zwischen T_0 und T_1 führt den darstellenden Punkt auf der Ordinate T_0 von der Stellung 10 in die sehr nahe Stellung 11. Das Stück (7, 11) ist der Betrag der Anlasswirkung, welcher aus dieser Reihe von Änderungen herrührt.

4. Wenn wir eine mit der vorangehenden identische Versuchsreihe wiederbeginnen, so verfolgt der darstellende Punkt einen Weg, welcher vollständig im Gebiete der säkularen Veränderungen enthalten ist. Der Punkt 11 verschiebt sich auf der Ordinate T_0 nur noch durch säkulare Veränderung. Das Thermometer ist bei der Grenze der Grenzen für die folgenden Bedingungen:

{ Schwankungen zwischen T_0 und T_1;
{ Störung (T_0 T_3 T_0)

angelangt. Man sieht, dass diese Grenze der Grenzen von der durch den Punkt 1 dargestellten Grenze der Grenzen verschieden ist. Sie liegt viel niedriger als diese. Wenn man die den Punkten 1 und 11 entsprechenden Stellungen des Nullpunktes betrachtet, so sieht man, dass im zweiten Falle (Punkt 11) der Nullpunkt **höher** ist als im ersten Falle (Punkt 1). Bezüglich der Nullpunktsstellungen liegt die zweite Grenze der Grenzen **höher** als die erste.

5. Wir wollen jetzt Versuche zu dem Zwecke ausführen, die Grenze der Grenzen bezüglich der Störung (T_0 T_2 T_0) von neuem zu bestimmen. Bei der ersten Störung folgt der darstellende Punkt der aufsteigenden Linie (11, 12) (Fig. 11). Er dringt in das Gebiet der mässigen Härtungen ein. Wenn der Punkt 11 der natürlichen Zustandslinie genügend nahegekommen ist, so verfolgt der darstellende Punkt eine absteigende Linie, welche vollständig über der Linie (11, 12) liegt. Die Störung (T_0 T_2 T_0) hat eine Härtung hervorgerufen. Schwankungen zwischen T_0 und T_1 verschieben auf der Ordinate T_0 den dieser Temperatur entsprechenden darstellenden Punkt unbedeutend. Dieser Punkt bleibt über dem Punkte 11.

In den folgenden Versuchsreihen, während welcher man Schwankungen (T_0 T_2 T_0) erzeugt, nähert sich der der Temperatur T_0 entsprechende Grenzpunkt dem Punkte 11, aber im allgemeinen bleibt er über demselben, selbst wenn das Thermometer zur Grenze der Grenzen gelangt ist. Diese Grenze der Grenzen ist also verschieden von der vorangehenden und **weniger hoch** als diese, wenn man sie auf die Nullpunktsverschiebung des Thermometers bezieht.

Nun verengt sich nach unseren Annahmen das Gebiet der säkularen Veränderungen, das bei den Temperaturen unter 100° breit ist, sehr schnell mit steigender Temperatur. Hieraus folgt unmittelbar, dass sich das Vorhandensein von zwei Grenzen der Grenzen als der häufigste Fall zeigt, wenn:

1. die Temperatur T_3 und T_2 um ungefähr 50° auseinanderliegen,
2. die untere Temperatur T_3 etwas hoch ist.

Damit diese beiden Grenzen der Grenzen schliesslich in eine absolute Grenze der Grenzen zusammenfallen, ist es notwendig, dass der darstellende Punkt bei allen Versuchen nicht aus dem Gebiete der säkularen Änderungen herauskommt.

Man sieht leicht, dass dies nur dann stattfinden kann, wenn die Temperaturen, auf die man das Thermometer nacheinander erhitzt, genügend niedrig sind. Dies ergiebt sich unmittelbar aus der Form, welche für das Gebiet der säkularen Veränderungen des Volumens v_x angenommen worden ist. Dies zeigen auch die folgenden Versuche:

Thermometer aus Cristal Guilbert Martin 33601.

Stiel in ganze und halbe Millimeter geteilt. 1 Grad macht 37·50 mm aus. Das Thermometer ist für das Intervall 60—100° stark angelassen.

Reihe I.

$T_0 = 60°$, $T_1 = 100°$. Störung bei 138°.

Anzahl der Schwankungen zwischen 60° und 100°	Direkte Angaben des Instrumentes	Erhöhung des Punktes 60° in mm	Erhöhung des Punktes 60° in Graden	Mittlere Erhöhungen pro Schwankung
	251·35	Nach einer sehr grossen Anzahl von Schwankungen zwischen 60° und 100°.		
	Instrument 10 Min. bei + 138° gehalten¹), dann schnell abgekühlt.			
	244	— 7·35	— 0·196°	Erniedrigung
	Schwankungen zwischen 60° und 100°.			
12	248·50	+ 4·50	+ 0·12 °	+ 0·01 °
45	250·50	+ 2·00	+ 0·0533	+ 0·00118
45	251·50	+ 1·00	+ 0·0266	+ 0·00059
20	251·50	„	„	„

Grenzstellungen des Punktes 60°:

Vor der Versuchsreihe $\theta_0 = 251·35$

Nach der Versuchsreihe $\theta_0' = 251·50$

$\theta_0 - \theta_0' = -0·15$ in Millimetern

$= -0·004°$ in Graden.

Die bei diesem Versuche erzielte Anlasswirkung ist von der Grössenordnung der säkularen. Wir können annehmen, dass das Thermometer bezüglich der folgenden Bedingungen zu seiner Grenze der Grenzen gelangt ist.

Grenze der Grenzen = 251·50 { Schwankungen zwischen 60° und 100°. Störung bei 138°.

¹) Temperatur, erhalten durch siedendes Amylacetat.

Reihe II. Thermometer 33601, Fortsetzung.

$T = 60^{\circ}$, $T_1 = 100^{\circ}$, Störung bei 145°.

Anzahl der Schwankungen zwischen 60° und 100°	Direkte Angaben des Instrumentes	Erhöhungen des Punktes 60° in mm	Erhöhung des Punktes 60° in Graden	Mittlere Erhöhungen pro Schwankung
	251·50	Ausgangspunkt.		
	Das Thermometer wurde 10 Minuten bei 145—146° in dem regulierten Quecksilberbade gehalten. Am Ende dieser Zeit bewirkt man schnelle Abkühlung und bestimmt den Punkt 60°.			
	243·50	— 8·00	— 0·2133°	Erniedrigung
	Schwankungen zwischen 60° und 100°.			
20	249	+ 5·50	+ 0·1466°	+ 0·00733°
42	250·50	+ 1·50	+ 0·04	+ 0·00095
46	251·50	+ 1·00	+ 0·0266	+ 0·00057

Grenzstellungen des Punktes 60°:

Vor der Versuchsreihe $\theta_0 = 251{\cdot}50$

Nach der Versuchsreihe $\theta_0' = 251{\cdot}50$.

Weder Härtung, noch Anlasswirkung.

Grenze der Grenzen = 251·50 { Schwankungen zwischen 60° und 100°. Störung bei + 145°.

Unterschied von der vorangehenden Grenze der Grenzen = 0·00.

Wir erhalten hier eine **absolute Grenze der Grenzen.**

Diese absolute Grenze haben wir nur dank der geringen Differenz von 7° zwischen den Störungstemperaturen erhalten. Nehmen wir nämlich an Stelle von 145° die Temperatur 160°, so rufen wir eine Härtung hervor. Dies ist ein recht deutlicher experimenteller Beweis für den von uns angenommenen Satz:

Das Gebiet der säkularen Änderungen von v_x verengt sich schnell mit steigender Temperatur.

Diese charakteristische Versuchsreihe wollen wir hier wiedergeben (Seite 589):

Diese merkliche Anlasswirkung erklärt sich leicht, wenn man die bisher vorausgesetzte Form des Gebietes der säkularen Änderungen annimmt. Wenn in der Reihe III das auf 160° gebrachte Thermometer durch schnelle Abkühlung auf 60° zurückkommt, so folgt der darstellende Punkt (v_x, T) einer absteigenden Linie, welche das Gebiet der mässigen Anlasswirkungen durchquert und im besondern dort die Ordinate 138° trifft. Aber dieser Teil der absteigenden Linie wird dank der schnellen Abkühlung des Instrumentes schnell durchlaufen. In der Reihe IV hält sich der darstellende Punkt des Volumens v_x, wenn das Thermometer einige Zeit in dem Bade bei 138° gehalten wird, einige Zeitlang im Gebiete der mässigen Anlasswirkungen auf und beschreibt

Reihe III. Thermometer 33601, Fortsetzung.

$T_0 = 60°$, $T_1 = 100°$. Störung bei 160°.

Anzahl der Schwankungen zwischen 60° und 100°	Direkte Angaben des Instrumentes	Erhöhung des Punktes 60° in mm	Erhöhung des Punktes 60° in Graden	Mittlere Erhöhungen pro Schwankung
	251·50	Ausgangspunkt.		
	Das Thermometer wurde 10 Minuten bei 160—161° in dem regulierten Quecksilberbade gehalten. Am Ende dieser Zeit bewirkt man schnelle Abkühlung und bestimmt den Punkt 60°.			
	239·75	— 11·75	— 0·3133°	Erniedrigung
	Schwankungen zwischen 60° und 100°.			
20	245·75	+ 6·00	+ 0·16 °	+ 0·008 °
50	248·50	+ 2·75	+ 0·0733	+ 0·00146
50	249·50	+ 1·00	+ 0·0266	+ 0·00052

Grenzstellungen des Punktes 60°:

Vor der Versuchsreihe $\theta_0 = 251{\cdot}50$

Nach der Versuchsreihe $\theta_0' = 249{\cdot}50$

$\theta_0 - \theta_0' = + 2{\cdot}00$ in mm,

$+ 0{\cdot}0532$ in Graden.

Hier hat also Härtung stattgefunden.

Reihe IV.

$T_0 = 60°$, $T_1 = 100°$. Störung bei 130°.

	249·50	Ausgangspunkt.		
	Das Thermometer wurde 10 Minuten im Bade von 138° gehalten, dann schnelle Abkühlung und Bestimmung des Punktes 60°.			
	243	— 6·50°	— 0·1733°	Erniedrigung
	Schwankungen zwischen 60° und 100°.			
37	248·75	+ 5·75°	+ 0·1533°	+ 0·00413°
47	250·25	+ 1·50	+ 0·04	+ 0·00085
30	250·50	+ 0·25	+ 0·0044	+ 0·00022

Grenzstellungen des Punktes 60°:

Vor der Versuchsreihe $\theta_0 = 249{\cdot}50$

Nach der Versuchsreihe $\theta_0' = 250{\cdot}50$

$\theta_0 - \theta_0' = - 1{\cdot}00$ in mm,

$- 0{\cdot}0266°$ in Graden.

Hier hat also Anlasswirkung stattgefunden.

dort eine Reihe von aufsteigenden und absteigenden Linien, die voneinander unterschieden sind. Daher kommt die merkliche Anlasswirkung, welche sich aus den Versuchen dieser Reihe ergiebt.

Diese letzte Anlasswirkung ist schliesslich nicht hinreichend gewesen, um den Nullpunkt oder den Punkt 60° in seine ursprüngliche Stellung (vor der Reihe III) zurückzuführen. In der That bemerkt man:

(Fortsetzung des Textes s. S. 592.)

Bezeichnung der Versuchsreihen	Temperatur, bei welcher die Störung vollzogen worden ist	Grenzstellung des Punktes 60° am Beginn einer Reihe θ_0	Grenzstellung des Punktes 60° am Ende einer Reihe θ_0'
I. (90 Schwankungen)	138° (10 Minuten) (Schnelle Abkühlung)	165·15	165·50
II. (141 „	185° (10 Minuten) (Schnelle Abkühlung)	165·50	165·50
III. (199 „	310° (10 Minuten) (Schnelle Abkühlung)	165·50	164·65
IV. (145 „	185° (10 Minuten) (Schnelle Abkühlung)	164·65	165·35
V. (85 „	138° (10 Minuten) (Schnelle Abkühlung)	165·35	165·65
VI. (151 „	185° (10 Minuten) (Schnelle Abkühlung)	165·65	165·65
VII. (95 „	138° (10 Minuten) (Schnelle Abkühlung)	165·60	165·85
VIII. (182 „	185° (10 Minuten) (Schnelle Abkühlung)	165·85	165·85
IX. (95 „	138° (10 Minuten) (Schnelle Abkühlung)	165·85	166·25
X. (182 „	185° (10 Minuten) (Schnelle Abkühlung)	166·25	166·05
XI. (155 „	10 Minuten bei 185°, dann 10 Minuten Verweilen bei 138°	166·05	166·25
XII. (95 „	138° (10 Minuten) (Schnelle Abkühlung)	166·25	166·50
XIII. (110 „	138° (10 Minuten) (Schnelle Abkühlung)	166·50	166·85
XIV. (100 „	138° (10 Minuten) (Schnelle Abkühlung)	166·85	167
XV. (90 „	138° (10 Minuten) (Schnelle Abkühlung)	167	167
XVI. (120 „	138° (30 Minuten) (Schnelle Abkühlung)	167	167
XVII. (80 „	30 Minuten bei 138°, dann langsame Abkühlung bis auf 60°. Diese Abkühlung hat 30 Min. gedauert	167	167·10
XVIII. (166 „	185° (10 Minuten) (Schnelle Abkühlung)	167·10	166·35
XIX. (170 „	185° (10 Minuten) (Schnelle Abkühlung)	166·35	166·35
XX. (165 „	185° (30 Minuten) (Schnelle Abkühlung)	166·35	166·50
XXI. (97 „	30 Min bei 185°, dann langs. Abkühlung bis auf ungefähr 100°. Diese Abkühlung hat ungefähr 60 Min. gedauert	166·50	167·10

Bemerkung. — Die in der vorstehenden Tabelle enthaltenen Versuchsergebnisse führen uns zu
Abkühlung) erzeugt im allgemeinen eine Anlasswirkung. 2. Jede Störung bei 185° (schnelle Ab-
3. Jede Störung bei 185°, welche von einer Abkühlungsverzögerung bei 138° begleitet ist, erzeugt im
Störung bei 138° (schnelle Abkühlung) bewirkt wird.

[1]) In dieser Bemerkung sind die Ausdrücke „Störung bei 138°", „Störung bei 185°" als Abkür-
1. aus Schwankungen zwischen 60 und 100° (bis zur Erreichung der Grenze); 2. aus einer Schwankung
Erreichung der Grenze), erzeugt eine Anlasswirkung oder Härtung.

$\theta_0 - \theta_0'$ in Graden	Bemerkungen
— 0·035° (Anlasswirkung)	Das Thermom. war auf die Grenze der Grenzen für eine Störung bei 185° gelangt.
0·00°	Die folgende Störung bei 138° erzeugt indessen eine merkl. Anlasswirkung. Die Störung bei 185° erzeugt weder Anlasswirkung, noch Härtung.
+ 0·085° (Härtung)	Diese drei Reihen müssen mit den Reihen XX und XXI der vorangehenden Tabelle (Änderungen der Grenze der Grenzen) und mit der Reihe I dieser Tabelle verglichen werden. In diesen Reihen sind die θ_0' 0·15 oder 0·20 mm niedriger als in den nebenstehenden. Die Verschiebung rührt von den säkularen Änderungen her.
— 0·07° (Anlasswirkung)	
— 0·03° (Anlasswirkung)	
0·00°	
— 0·025° (Anlasswirkung)	Während in der vorangehenden Reihe die Störung bei 185° nur eine verschwindende Wirkung hervorgebracht hat, ergiebt die Störung bei 138° eine merkliche Anlasswirkung.
0·00°	
— 0·04° (Anlasswirkung)	Die Störung bei 138° erzeugt eine merkliche Anlasswirkung, während in Reihe VIII die Störung bei 185° weder Anlasswirkung, noch Härtung bewirkt hatte.
+ 0·02° (Härtung)	In der Reihe X erzeugt die Störung bei 185° mit schneller Abkühlung auf 60° eine Härtung von 0·02°. In der Reihe XI erzeugt die Störung bei 185°, aber mit Aufenthalt während der Abkühlung (10 Min. bei 138°) eine Anlasswirkung von 0·02°. Die Grösse der Anlasswirkung ist von der Ordnung, welche sich bei der Störung bei 138° mit schneller Abkühlung auf 60° zeigt. Die Anlasswirkung ist nahezu gleich der in der Reihe XI erzeugten.
— 0·02° (Anlasswirkung)	
— 0·025° (Anlasswirkung)	
— 0·035° (Anlasswirkung)	
— 0·015° (Anlasswirkung)	
0·00°	Grenze der Grenzen für die Versuchsbedingungen { Schwankungen zwischen 60 u. 100°. Störung bei 138° (10 Min. bei 138°, dann schnelle Abkühlung).
0·00°	
— 0·01° (sehr schwache Anlasswirkung)	Die langsame Abkühlung hat die Grenze nur um eine Grösse von der Ordnung der säkularen Änderungen des Volumens v_x geändert.
+ 0·075° (Härtung)	
0·00°	Grenze der Grenzen für die Versuchsbedingungen { Schwankungen zwischen 60 u. 100°. Störung bei 185° (10 Min. bei 185°, dann schnelle Abkühlung).
— 0·015° (sehr schwache Anlasswirkung)	
— 0·06° (Anlasswirkung)	Die langsame Abkühlung hat die Grenze um eine beträchtliche Grösse verändert. Man vergleiche dieses Ergebnis mit dem der Reihe XVII.

folgenden Sätzen: 1. Jede Störung[1]) bei 138° (schnelle Abkühlung) nach einer Störung bei 185° (schnelle kühlung) nach einer Störung bei 138° (schnelle Abkühlung erzeugt im allgemeinen eine Härtung. allgemeinen eine Anlasswirkung von der Grössenordnung derjenigen, welche von einer einzigen

zungen zum Ersatze folgender Wendungen angewandt: Jede Versuchsreihe, die sich zusammensetzt: zwischen 60 und 138°, oder zwischen 60 und 185°; 3. aus Schwankungen zwischen 60 und 100° (bis zur

Stellung des Punktes 60° vor der Reihe III: 251·50

" " " 60° nach " " IV: 250·50

Unterschied zwischen den beiden Stellungen des Punktes 60° } 251·50 — 250·50 = + 1·00 in mm, + 0·0266° in Graden.

Um die Form dieses Gebietes der säkularen Änderungen deutlich zu begrenzen, habe ich eine andere Versuchsreihe unternommen, welche uns zu recht bestimmten Schlüssen führen wird. Ich will die Tabelle dieser Versuche (S. 590 und 591) angeben und dann zeigen, wie sie sich in ihren geringsten Einzelheiten mit Hilfe der hier vorgeschlagenen Theorie erklären lassen.

[Betreffs der Einzelheiten dieser Versuche vergleiche mein Werk S. 305—320.]

Die Tabelle der vorstehenden Versuche stellt die Nullpunktsverschiebung eines Thermometers als eine verwickelte Erscheinung dar. Wir werden indessen diese so verschiedenen Ergebnisse deuten können, indem wir für das Gebiet der säkularen Änderungen des Volumens v_x die Form annehmen, welche ich bisher immer angegeben habe.

1. Wir wollen ein Thermometer betrachten, welches in seine Grenze der Grenzen für die folgenden Bedingungen:

Schwankungen zwischen T_0 und T_1;

Störung bei der Temperatur $T_3 > T_1$ gelangt ist.

Der darstellende Punkt des Volumens v_x folgt während der Störung dem Wege, welcher während der Erhitzung von der Linie (1, 2) (Fig. 12) bezeichnet wird, und einer absteigenden Linie, welche mit der vorstehenden während der schnellen Abkühlung fast zusammenfällt. In diesem Falle durchquert der darstellende Punkt das Gebiet der mässigen Anlasswirkungen, aber er beschreibt dort nur eine aufsteigende und eine absteigende Linie, die voneinander sehr wenig verschieden sind. Alles geschieht so, als wenn er im Gebiete der säkularen Änderungen bliebe. Nach dieser Störung lässt man das Thermometer sehr viele Male zwischen T_0 und T_1 hin und her schwanken. Der darstellende Punkt (v_x, T) verlässt das Gebiet der säkularen Änderungen nicht. Er kommt auf der Ordinate T_0 vom Punkte 1 zum Punkte 3, der diesem sehr nahe ist[1]).

2. Man erzeugt eine Störung bei der Temperatur T_2, welche zwischen T_1 und T_3 liegt (Fig. 12).

Der darstellende Punkt des Volumens v_x folgt der aufsteigenden Linie (3, 4), er trifft die Ordinate T_2 im Gebiete der mässigen Anlass-

[1]) Darstellung der Versuche der Reihe IV.

wirkungen und verschiebt sich in diesem Gebiete auf der Ordinate T_2 vom Punkte 4 zum Punkte 5, indem er eine Reihe von Stücken aufsteigender und absteigender Linien beschreibt. Bei der schnellen Abkühlung des Thermometers zwischen den Temperaturen T_2 und T_0 folgt

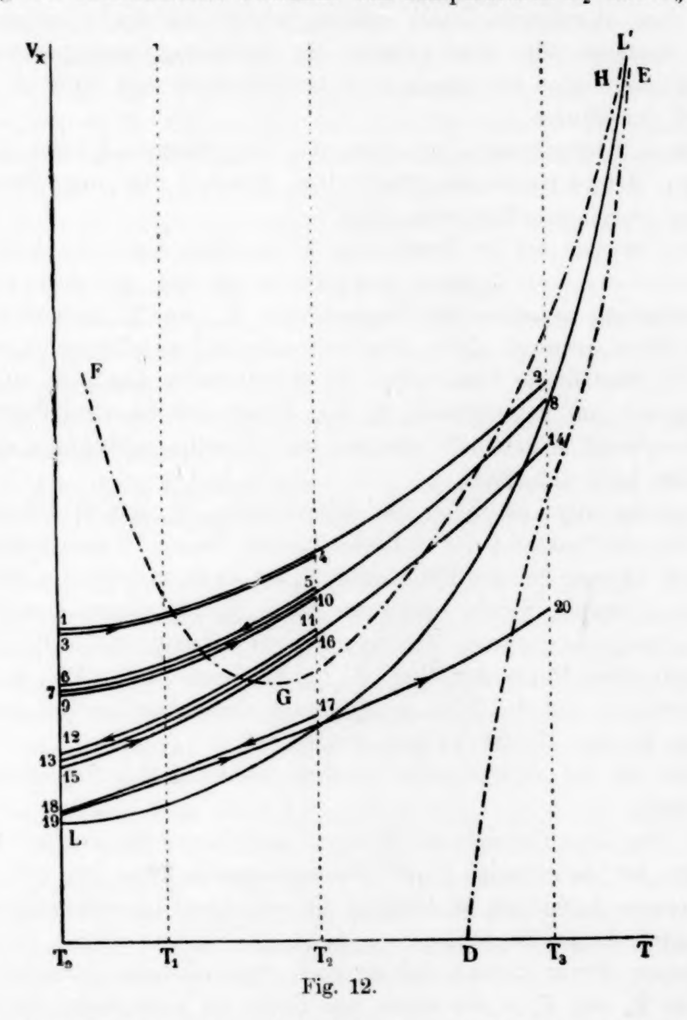


Fig. 12.

dieser darstellende Punkt schliesslich der absteigenden Linie (5, 6). Diese Linie schneidet die Ordinate T_0 im Punkte 6.

Die Störung hat eine merkliche Anlasswirkung erzeugt, die durch das Stück (3, 6) gemessen wird.

Die folgenden Schwankungen zwischen den Temperaturen T_0 und

T_1 verschieben den darstellenden Punkt vom Punkte 6 der Ordinate T_0 zum Punkte 7, welcher jenem sehr nahe liegt[1]).

3. Man erzeugt eine Störung bei der Temperatur T_3.

Der darstellende Punkt beschreibt die aufsteigende Linie (7, 8), dann eine absteigende Linie, welche nahezu mit der vorangehenden Linie zusammenfällt. Aber während der Abkühlung durchquert er sehr schnell das Gebiet der mässigen Anlasswirkungen und trifft die Ordinate T_0 im Punkte 7.

Neue Schwankungen zwischen den Temperaturen T_0 und T_1 verschieben den darstellenden Punkt vom Punkt 7 bis zum Punkte 9, welcher jenem unendlich nahe liegt.

Die Störung bei der Temperatur T_3 hat nur eine unerhebliche Veränderung der Grenze bewirkt, wenn man nur etwa hundert Schwankungen zwischen den Temperaturen T_0 und T_1 ausführt[2]).

4. Man erzeugt eine neue Störung bei der Temperatur T_2.

Der darstellende Punkt folgt der aufsteigenden Linie (9, 10), verschiebt sich auf der Ordinate T_2 vom Punkte 10 bis zum Punkte 11 und beschreibt schliesslich während der schnellen Abkühlung die absteigende Linie (11, 12).

Schwankungen zwischen den Temperaturen T_0 und T_1 führen den darstellenden Punkt auf der Ordinate T_0 vom Punkte 12 zum Punkte 13.

Die Störung bei der Temperatur T_2 hat eine merkliche Anlasswirkung erzeugt, welche durch das Stück (9, 13) gemessen wird[3]).

5. Bei einer neuen Störung bei der Temperatur T_3 verfolgt der darstellende Punkt den Weg (13, 14) dann nahezu (14, 13). Schliesslich kommt er auf der Ordinate T_0 infolge von Schwankungen zwischen T_0 und T_1 vom Punkte 13 zum Punkte 15.

Die von der Versuchsreihe erzeugte Änderung (12, 15) ist äusserst schwach[4]).

6. Bei der folgenden Störung bei der Temperatur T_2 beschreibt der darstellende Punkt die aufsteigende Linie (15, 16), dann nach einem Aufenthalt im Gebiete der mässigen Anlasswirkungen die absteigende Linie (17, 18).

Dieser Punkt kommt ferner nach Schwankungen zwischen den Grenzen T_0 und T_1 in die durch den Punkt 19 bezeichnete Stellung[5]).

---

[1]) Darstellung der Versuche der Reihe V.
[2]) Darstellung der Versuche der Reihe VI.
[3]) Darstellung der Versuche der Reihe VII.
[4]) Darstellung der Versuche der Reihe VIII.
[5]) Darstellung der Versuche der Reihe IX.

Hieraus ergiebt sich eine merkliche Anlasswirkung, welche durch das Stück (15, 19) gemessen wird.

7. Wir wollen annehmen, dass in diesem Augenblicke der Punkt 19 der natürlichen Zustandslinie LL' sehr nahe gekommen sei.

Bringt man das Thermometer auf die Temperatur T_3, so folgt der darstellende Punkt der aufsteigenden Linie (19, 20), dringt schliesslich in das Gebiet der mässigen Anlasswirkungen ein und bleibt einige Zeit darin. Wenn man nun das Thermometer schnell abkühlt, so beschreibt der darstellende Punkt eine absteigende Linie, welche vollständig über der Linie (19, 20) liegt, schneidet das Gebiet der mässigen Anlasswirkungen und trifft schliesslich die Ordinate T_0 in einem Punkte über dem Punkte 19.

Das Thermometer hat eine Härtung erfahren [1]).

8. Aus einer anderen Versuchsreihe, bei welcher die Störung bei der Temperatur T_2 erzeugt wird, wird sich eine merkliche Anlasswirkung ergeben.

Die Reihe der soeben beschriebenen Thatsachen wird man also wiedererzeugen können.

9. Alle diese Überlegungen, welche von allen unseren Versuchsergebnissen vollständig Rechenschaft geben, beruhen auf der folgenden Annahme:

Während jeder Störung bei der höheren Temperatur T_3 durchquert der darstellende Punkt während der Erhitzung und der Abkühlung des Thermometers das Gebiet der mässigen Anlasswirkungen. Er durchquert es aber schnell genug, so dass das schliessliche Versuchsergebnis dasselbe ist, als wie wenn dieser Punkt das Gebiet der säkularen Veränderungen nicht verliesse.

Wir wollen diese Betrachtungsweise annehmen. Es ergiebt sich daraus, dass, wenn wir, anstatt eine schnelle Abkühlung von der Temperatur T_3 bis auf die Temperatur T_0 zu bewirken, das Thermometer einige Zeit bei der Temperatur T_2 halten, wir eine Anlasswirkung hervorrufen müssen. Diese Anlasswirkung wird von derselben Grössenordnung sein wie die, welche bei einer Störung bei der Temperatur T_2 erhalten wird.

Der Versuch bestätigt nun diese Schlussfolgerung, wie Reihe XI zeigt. Wir haben nämlich das Thermometer folgende Reihe von Änderungen erfahren lassen:

[1]) Darstellung der Versuche der Reihe X.

Rasche Erhitzung auf die Temperatur T_3;
rasche Abkühlung bis auf die Temperatur T_2;
Verweilen bei der Temperatur T_2;
rasche Abkühlung bis auf die Temperatur T_0;
Schwankungen zwischen den Temperaturen T_0 und T_1.

Wir haben so eine Anlasswirkung von derselben Grössenordnung erhalten, wie die ist, welche sich aus einer Störung bei der Temperatur T_2 mit schneller Abkühlung auf die Temperatur T_0 ergiebt. Nun hatten wir in einem vorangehenden Versuche (Reihe X) eine Härtung erhalten durch Ausführung der folgenden Änderungen:

rasche Erhitzung auf die Temperatur T_3;
rasche Abkühlung bis auf T_0;
Schwankungen zwischen T_0 und T_1.

Die verschiedenen Ergebnisse dieser beiden Versuchsreihen erklären sich gut durch die Annahme, dass der darstellende Punkt im zweiten Falle sich nicht im Gebiete der mässigen Anlasswirkungen aufhält, während er im ersten Falle darin eine Reihe von Stücken aufsteigender und absteigender Linien beschrieben hat.

Die Versuche der Reihen XII, XIII, XIV bilden eine gute Bestätigung dieser Betrachtungsweise. Ich habe nämlich bei Ausführung der aufeinanderfolgenden Störungen bei der Temperatur T_2 (hier 138°) festgestellt, dass das Thermometer mehr und mehr angelassen wird. Dieser aufsteigende Gang des Punktes 60° hört nur dann auf (Reihe XV und XVI), wenn bei der Störung die Bahn des darstellenden Punktes (in der Ebene TOv_x) die Ordinate T_2 in einem Punkte unterhalb der Kurve FGH schneidet, d. h. im Gebiete der säkularen Veränderungen des Volumens v_x. Man ist nun zu der Grenze der Grenzen für die folgenden Versuchsbedingungen gekommen:

Schwankungen zwischen T_0 und T_1;
Störung bei der Temperatur T_2.

10. Wir setzen voraus, dass die Temperatur T_2 der Temperatur des Minimums der Kurve FGH nahe oder unter ihr liege. Die im letzteren Falle von dem darstellenden Punkte beschriebene Bahn ist also vollständig im Gebiete der säkularen Veränderungen enthalten. Hieraus folgt, dass bei einer Störung bei der Temperatur T_2 eine Abkühlung von mässiger Langsamkeit nur eine sehr schwache Anlasswirkung erzeugen darf. Dies zeigen gerade die Versuche der Reihe XVII deutlich, welche uns also zu folgendem Schlusse führen:

Für das Krystallglas liegt die Temperatur 138° nahe bei der Temperatur des Minimums der Kurve FGH.

11. Wir wollen schliesslich die Versuche der Reihen XII und XVII wieder aufnehmen, aber indem wir die Störung bei der Temperatur T_3 oberhalb von T_2 erzeugen. Wir erhalten zunächst eine Grenze der Grenzen für die neuen Versuchsbedingungen:

$$\begin{cases} \text{Schwankungen zwischen } T_0 \text{ und } T_1, \\ \text{Störung bei der Temperatur } T_3. \end{cases}$$

Unter diesen Bedingungen schneidet die Bahn, welche der darstellende Punkt während der Störung beschreibt, die Ordinate T_3 in einem Punkte, welcher im Gebiete der säkularen Änderungen liegt. Aber diese Bahn liegt nicht vollständig in diesem Gebiete, wenn die Temperatur T_3 von der Temperatur T_2 und folglich nach unserer Annahme auch von der Temperatur des Minimums der Kurve FGH genügend verschieden ist. Eine langsame Abkühlung von der Temperatur T_3 an erzeugt eine merkliche Anlasswirkung, weil während dieser letzten Operation der darstellende Punkt sich langsam im Gebiete der mässigen Anlasswirkungen verschiebt. Man kann sich so von den Ergebnissen Rechenschaft geben, welche die Versuchsreihen XVIII, XIX, XX und besonders XXI zeigen.

Die Versuche, deren theoretische Deutung wir soeben gegeben haben, sind mit einem Thermometer aus Krystallglas ausgeführt worden. Ich habe sie mit einem Thermometer aus grünem Glase innerhalb derselben Temperaturgrenzen wiederholt. Sie haben mich dazu geführt, den folgenden Satz auszusprechen:

Für grünes Glas ist die Form des Gebietes der säkularen Veränderungen des Volumens v_x dieselbe wie für das Krystallglas[1]).

Man kann also sagen, dass uns die Methode der Störungen gestattet hat, die Form des Gebietes der säkularen Änderungen des Volumens v_x mit so viel Genauigkeit experimentell festzustellen, als ein thermometrisches Verfahren es leisten kann.

§ 7. Von der Nullpunktsverschiebung eines Thermometers durch Temperaturerhöhung.

Wir nehmen ein Thermometer und lassen es eine gewisse Anzahl von Malen zwischen den Grenzen T_0 und T_1 in der Weise hin und her schwanken, dass der darstellende Punkt des Volumens w in der Ebene TOw den Kreisprozess $C(T_0, T_1)$ beschreibt. Wir bringen in diesem Augen-

[1]) Für die Einzelheiten meiner Versuche vergleiche mein ausführliches Werk S. 327—344.

blicke das Instrument auf $T_2 > T_1$, führen es schnell auf T_0 zurück und notieren die Angabe τ_0' des untersuchten Thermometers. τ_0 sei die Grenzangabe, welche der Temperatur T_0 entspricht, wenn von dem darstellenden Punkte des Volumens w der Kreisprozess $\mathfrak{C}(T_0, T_1)$ beschrieben wurde.

Man kann die folgenden zwei Fälle beobachten:

Entweder ist τ_0 höher als τ_0',

oder τ_0 ist niedriger als τ_0'.

Erster Fall: τ_0 ist **höher** als τ_0'. Wenn man die Schwankung $(T_0\, T_2\, T_0)$ ausführt, beobachtet man eine **Nullpunktserniedrigung**.

Um sich von den Bedingungen, unter welchen eine solche Beobachtung möglich ist, Rechenschaft zu geben, muss man bei T_0 betrachten:

1. Die dauernde Veränderung des Volumens w; sie sei Δw;
2. Die dauernde Veränderung des Volumens v_x; sie sei Δv_x.

Die dauernde Veränderung Δv des Volumens v des wirklichen Thermometers ist: $\Delta v = \Delta w + \Delta v_x$.

Wenn $T_2 > T_0$ ist, so ist Δw immer positiv. Δv_x kann positiv oder negativ sein.

1. Δv_x ist positiv.

Δv ist positiv. Bei der Schwankung $(T_0\, T_2\, T_0)$ besteht die dauernde Änderung des wirklichen Thermometers in einer Vermehrung des spezifischen Volumens. Sie drückt sich experimentell durch eine Nullpunkts**erniedrigung** aus.

Im vorliegenden Falle hat das Thermometer eine Härtung erfahren. Machen wir nämlich neue Schwankungen zwischen den Grenzen T_0 und T_1, so strebt Δw der Null zu, Δv_x behält einen nahezu konstanten Wert. Schliesslich stellt Δv_x die dauernde Änderung des spezifischen Volumens des wirklichen Thermometers dar. Da $\Delta v_x > 0$ ist, so entspricht diese Thatsache einer Härtung.

2. Δv_x ist negativ.

Dieser Fall muss selbst wieder in zwei andere weiter geteilt werden:

α) $|\Delta v_x| < \Delta w$.

In diesem Falle ist Δv positiv. Es giebt hier Nullpunkts**erniedrigung** des Thermometers.

β) $|\Delta v_x| > \Delta w$.

In diesem Falle ist Δv negativ. Hier giebt es Nullpunkts**erhöhung**. Diese Erörterung zeigt uns, dass es zur Feststellung einer Nullpunktserniedrigung infolge der Schwankung $(T_0\, T_2\, T_0)$ notwendig ist, dass das Thermometer einen gewissen Anlasszustand erreicht hat.

Dies geschieht immer bei einem für das Intervall (T_0, T_1) stark angelassenen Thermometer, wenn man es schnell auf die Temperatur T_2 erhitzt, dort eine sehr kurze Zeit lässt und es dann schnell bis auf T_0 wieder abkühlt[1]).

Zweiter Fall: τ_0 ist **niedriger** als τ_0'. Führt man die Schwankung $(T_0\ T_2\ T_0)$ aus, so beobachtet man eine Nullpunkts**erhöhung**. Diesen Fall beobachtet man im allgemeinen bei einem neuen Thermometer, besonders wenn die Temperatur T_2 hoch ist. In diesem Falle sind nämlich die ersten Veränderungen von v_x ihrem absoluten Werte nach sehr gross.

Ferner ist unter diesen Bedingungen Δv_x negativ. Man beobachtet eine schnelle Nullpunkts**erhöhung** des wirklichen Thermometers.

Ich habe jedenfalls, auch mit einem neuen Thermometer, eine Nullpunktserniedrigung infolge der Schwankung $(T_0\ T_2\ T_0)$ beobachten können.

Hierzu ist es notwendig[2]):

Entweder, dass T_2 nur wenig verschieden von T_1 ist,

oder, wenn sie sehr verschieden sind, dass sich die Schwankung $(T_0 T_2 T_0)$, ohne Verweilen von erheblicher Dauer bei der höheren Temperatur T_2, während einer äusserst kurzen Zeit vollzieht.

Es ist mit anderen Worten notwendig, dass die Bahn, welche der darstellende Punkt des Volumens v_x während der Schwankung $(T_0\ T_2\ T_0)$ verfolgt, streng aus einer aufsteigenden und einer absteigenden Linie gebildet wird. Wenn diese Bahn Stücke von aufsteigenden und absteigenden Linien, welche um die Ordinate T_2 herum beschrieben werden, enthält, d. h. wenn das Thermometer eine wenn auch kurze Zeit bei dieser Temperatur T_2 gehalten wird, so beobachtet man eine Nullpunktserhöhung.

Mit Rücksicht auf diese Erhöhungen und Erniedrigungen des Nullpunktes unter den soeben definierten Bedingungen sind die folgenden mit einem neuen Thermometer ausgeführten Versuche sehr interessant. Wir werden nämlich zweimal den Vorzeichenwechsel der Differenz $\tau_0 - \tau_0'$ beobachten, d. h. wir werden bei der Änderung $(T_0\ T_2\ T_0)$ nacheinander Erniedrigung, dann Erhöhung und dann wieder Erniedrigung des Thermometernullpunktes beobachten[3]).

[1]) Für die Einzelheiten der Versuche vergl. mein Werk S. 347—350.

[2]) Diese Bedingungen sind notwendig, aber nicht hinreichend. [3]) Für die Einzelheiten dieser Versuche vergleiche meine ausführliche Arbeit S. 351—365.

Thermometer aus Cristal

Stiel geteilt in halbe und ganze Millimeter. Der Grad gilt ungefähr
Das Thermometer ist neu, und man lässt es zuerst eine gewisse Anzahl

Bezeichnung der Reihen	Zeit des Verweilens in dem Bade bei 357°	$\theta_0 - \theta_0'$ in Graden
Reihe I: 113 Schwankungen zwischen 60° u. 185°)	Erste Grenzstellung des Punktes	
Reihe II: (121 Schwankungen)	3 Minuten Im Augenblicke der raschen Abkühlung ist die Kuppe der Quecksilbersäule im Stiele des Thermometers beim Teilstrich 250°.	— 0·061° (Anlasswirkung)
Reihe III: (125 Schwankungen)	4 Minuten Im Augenblicke der raschen Abkühlung ist die Kuppe der Quecksilbersäule im Stiele des Thermometers beim Teilstrich 285°.	— 0·174° (Anlasswirkung)
Reihe IV: (113 Schwankungen)	6 Minuten Im Augenblicke der raschen Abkühlung ist die Kuppe der Quecksilbersäule im Stiele des Thermometers beim Teilstrich 340°.	— 0°2871 (Anlasswirkung)
Reihe V: (138 Schwankungen)	10 Minuten Im Augenblicke der raschen Abkühlung ist die Kuppe der Quecksilbersäule im Stiele des Thermometers ganz ruhig.	— 0·67 (Anlasswirkung)
Reihe VI: (150 Schwankungen)	15 Minuten	— 0·81° (Anlasswirkung)
Reihe VII: (125 Schwankungen)	20 Minuten	— 0·8874° (Anlasswirkung)
Reihe VIII: (170 Schwankungen)	30 Minuten	— 0·9135° (Anlasswirkung)
Reihe IX: (237 Schwankungen)	30 Minuten	— 0·75° (Anlasswirkung)
Reihe X: (175 Schwankungen)	30 Minuten	— 0·522° (Anlasswirkung)
Reihe XI: (162 Schwankungen)	30 Minuten	— 0·4785° (Anlasswirkung)
Reihe XII: (160 Schwankungen)	30 Minuten	— 0·348° (Anlasswirkung)
Reihe XIII: (183 Schwankungen)	30 Minuten	— 0·3915° (Anlasswirkung)
Reihe XIV: (176 Schwankungen)	30 Minuten	— 0·348° (Anlasswirkung)
Reihe XV: (170 Schwankungen)	30 Minuten	— 0·261° (Anlasswirkung)

Guilbert Martin 32416.

5·75 mm.
von Malen zwischen $T_0 = 60^\circ$ und $T_1 = 185^\circ$ hin und her schwanken.

$\tau_0 - \tau_0'$ in Graden	Bemerkungen
60°: 198·65	Diese Reihe hat den Zweck, die erste Grenze für die Reihe von Schwankungen in dem Intervalle 60—185° zu erhalten.
+ 0·3132° (Erniedrigung)	$\Delta v_x < 0$ $\lvert \Delta v_x \rvert < \Delta w$
+ 0·174° (Erniedrigung)	$\Delta v_x < 0$ $\lvert \Delta v_x \rvert < \Delta w$
+ 0·0435° (Erniedrigung)	$\Delta v_x < 0$ $\lvert \Delta v_x \rvert < \Delta w$
— 0·296° (Erhöhung)	$\Delta v_x < 0$ $\lvert \Delta v_x \rvert > \Delta w$ (1ter Vorzeichenwechsel)
— 0·435° (Erhöhung)	$\Delta v_x < 0$ $\lvert \Delta v_x \rvert > \Delta w$
— 0·4081° (Erhöhung)	$\Delta v_x < 0$ $\lvert \Delta v_x \rvert > \Delta w$
— 0·435° (Erhöhung)	$\Delta v_x < 0$ $\lvert \Delta v_x \rvert > \Delta w$
— 0·1305° (Erhöhung)	$\Delta v_x < 0$ $\lvert \Delta v_x \rvert > \Delta w$
— 0·0435° (Erhöhung)	$\Delta v_x < 0$ $\lvert \Delta v_x \rvert > \Delta w$
0·00° (weder Erhöhung, noch Erniedrigung)	$\Delta v_x < 0$ $\lvert \Delta v_x \rvert = \Delta w$
+ 0·0435° (Erniedrigung)	$\Delta v_x < 0$ $\lvert \Delta v_x \rvert < \Delta w$ (2ter Vorzeichenwechsel)
+ 0·0695° (Erniedrigung)	$\Delta v_x < 0$ $\lvert \Delta v_x \rvert < \Delta w$
+ 0·087° (Erniedrigung)	$\Delta v_x < 0$ $\lvert \Delta v_x \rvert < \Delta w$
+ 0·2° (Erniedrigung)	$\Delta v_x < 0$ $\lvert \Delta v_x \rvert < \Delta w$

Die vorstehende Tabelle führt uns zu folgenden Schlüssen, welche die experimentelle Bestätigung dessen bilden, was wir im Beginn dieses Paragraphen angegeben haben.

1. Wir wollen die verschiedenen Störungen, die bei 357° erzeugt worden sind, betrachten. Bei den ersten (Reihen II und III) hat das Glas des Thermometergefässes während des kurzen Verweilens des Thermometers in dem siedenden Quecksilberbade die Temperatur von 357° nicht erreicht. Dieses Glas ist aber auf eine Temperatur weit über 185° erhitzt worden. Der darstellende Punkt des Volumens v_x ist bereits im Gebiete der schnellen Anlasswirkungen. Wenn man Erniedrigungen beobachtet, so kann das nur an der Thatsache liegen, dass der darstellende Punkt nur eine sehr kurze Zeit in diesem Gebiete geblieben ist. Die dauernde Änderung Δv_x ist wohl negativ, aber ihr absoluter Wert ist kleiner als Δw. Ebenso ist es mit Reihe IV. Jedenfalls ist das Glas des Gefässes während der Schwankung, wenn nicht bei 357°, so doch wenigstens auf einer äusserst nahen Temperatur. Man beobachtet noch eine Erniedrigung, obwohl der darstellende Punkt für das Thermometer aus Krystall in einem Gebiete schneller Anlasswirkung ist. Diese Erniedrigung ist allerdings viel kleiner als die vorangehenden: Diese Thatsache kann an zwei Ursachen liegen. Einerseits ist der darstellende Punkt in einem Gebiete rascherer Anlasswirkung als früher, und andererseits verweilt er darin eine etwas längere Zeit.

2. Mit der Reihe V verwandelt sich die Erniedrigung in eine Erhöhung. Die dauernde Änderung Δv_x ist negativ, aber ihr absoluter Wert ist grösser als Δw. Während des Aufenthaltes des Thermometers während 10 Minuten in dem siedenden Quecksilberbade hat das Glas seines Gefässes die Temperatur 357° erreicht und ist eine erhebliche Zeit (1 oder vielleicht 2 Minuten) dabei geblieben. Da unter diesen Bedingungen der darstellende Punkt im Gebiete rascher Anlasswirkung ist, so hat dieses Verweilen hingereicht, um die Umkehrung des Vorzeichens der Grösse $\tau_0 - \tau_0'$ zu bewirken.

3. Ebenso ist es in den folgenden Reihen von VI an bis X incl. Aber während aller dieser Versuche erfährt das Thermometer eine Anlasswirkung. Der darstellende Punkt gelangt in ein Gebiet, wo die Anlasswirkung immer weniger schnell wird. Solange man die Dauer des Verweilens bei 357° vergrössert, nimmt auch die Anlasswirkung und auch die Erhöhung von einer Reihe zur anderen zu. Aber von der Reihe VIII an vollziehen sich die verschiedenen Versuche von einer Reihe zur anderen in gleicher Weise: Im besonderen ist das Verweilen im Bade bei 357° stets 30 Minuten lang.

Da die Anlasswirkung immer weniger schnell wird, so kommt schliesslich ein Augenblick, wo dieses Verweilen von 30 Minuten eine hinreichend schwache Anlasswirkung erzeugt, so dass Δv_x gleich oder selbst kleiner als Δw an absolutem Werte wird. Daher wechselt die Differenz:

$$\tau_0 - \tau_0'$$

wiederum ihr Vorzeichen, indem sie durch Null geht. Die Erhöhung geht in Erniedrigung über.

4. In den folgenden Versuchen wird $(\tau_0 - \tau_0')$ sein Vorzeichen nicht mehr wechseln. Δw ist nämlich stets von derselben Grössenordnung, während Δv_x immer kleiner an absolutem Werte wird.

Diese Thatsache des Vorzeichenwechsels von $\tau_0 - \tau_0'$ ist von verschiedenen Beobachtern bemerkt worden, besonders von Herrn Ch. Ed. Guillaume, er hat sie aber niemals systematisch untersucht, wie ich es soeben gethan habe. Man hat sich in der Mehrzahl der Fälle mit der Feststellung begnügt, dass die Erhitzung eines Thermometers auf eine hohe Temperatur sowohl eine Erhöhung, wie auch eine Erniedrigung des Nullpunkts hervorrufen kann. Man hat sich nicht damit beschäftigt, die genaue Geschichte des Instrumentes vor diesem Versuche kennen zu lernen oder vor allem zu untersuchen, wie der Gang des Thermometers in einer nachherigen Versuchsreihe, d. h. in einer wohlbestimmten und stets gleichen Versuchsreihe sein wird. Nun kann ein solcher vereinzelter Versuch für Schlussfolgerungen aus einem experimentellen Studium der dauernden Änderungen des Glases von keinem Nutzen sein. Die Kenntnis des Vorzeichens von $\tau_0 - \tau_0'$ allein bildet eine vollständig ungenügende Auskunft, wenn man den angestellten Versuch zur Zahl derjenigen zählen will, welche uns zur Entdeckung der Gesetze der Nullpunktsverschiebung der Thermometer führen sollen. Wenn man einen solchen Versuch nützlich und fruchtbar gestalten will, muss man noch wissen, ob die betrachtete Änderung einer Härtung oder einer Anlasswirkung entspricht. Ohne diese Angabe ist es unmöglich, einen Versuch vollständig zu analysieren und besonders zu wissen, ob die dauernde Änderung Δv_x positiv oder negativ ist. Es ist nun unbestreitbar, dass eine solche Analyse der verschiedenen Umstände, welche die dauernden Änderungen des Glases beeinflussen, allein zu deutlichen Schlüssen bei dieser Untersuchung führen kann. Es ist also wichtig, die Bedingungen festzulegen, unter welchen die Versuche, die diesen Zweck zu erreichen gestatten, ausgeführt werden müssen.

Diese Bemerkung ist übrigens auf jede Untersuchung der Nullpunktsverschiebung der Thermometer anzuwenden: Gerade weil sie nicht eine solche systematische Beobachtungsmethode befolgten, hat eine

grosse Anzahl von Physikern trotz sorgfältiger und zahlreicher Versuche nicht dazu gelangen können, die verschiedenen Thatsachen zu ordnen, welche das Studium der dauernden Änderungen des Glases zeigt. Wie man schon aus allem Vorangehenden ersehen kann, liefert die Theorie von Herrn Duhem eine solche Ordnung: Sie gestattet uns, in einer sehr grossen Zahl von Fällen vorauszusehen, wie unter gegebenen Umständen die Änderung sein wird, die das Thermometer erfahren wird. Eine derartige Voraussagung ist aber nur möglich, wenn man die genaue Geschichte des Instrumentes giebt, d. h. alle die Änderungen, die es vor dem beabsichtigten Versuche erfahren hat. Wenn man die Genauigkeit der von der Theorie gelieferten Voraussagung bestätigen will, so darf man sich nicht mit dem einzigen angegebenen Versuch begnügen, man muss dem Untersucher auch noch gestatten, noch weitere Versuche hinterher zu machen, welche ihm zur Feststellung seines Urteils notwendig erscheinen. Nehmen wir z. B. an, dass uns die gelieferten Auskünfte über die von einem Thermometer durchgemachten Änderungen uns in einem gegebenen Augenblicke vor jedem Versuche die Aussage gestatten:

Eine Schwankung des Instrumentes zwischen zwei Temperaturen T_0 und T_1 (60° und 357° zum Beispiel) wird eine Härtung hervorrufen.

Um die Genauigkeit dieses Satzes zu beweisen, wird es nicht genügen, nur die eine angegebene Schwankung auszuführen, sondern man wird dieser Schwankung eine Reihe anderer Schwankungen zwischen wohlbestimmten Grenzen folgen lassen müssen.

In diesem Sinne also können wir den folgenden Satz aussprechen, welcher auf alle zu dauernden Änderungen fähigen Systeme Anwendung findet:

Ein vereinzelter Versuch giebt uns keine brauchbare Auskunft. Die Deutung der so beobachteten Thatsache ist nur unter der Bedingung nützlich und fruchtbar, dass man die Geschichte des sich umwandelnden Systems vor und nach dieser Beobachtung kennt.

Über die Präzisionsthermometrie.

Von

L. Marchis[1]).

(Mit 1 Figur im Text.)

Ich will mich hier auf die in meiner zweiten Abhandlung[2]): „Über die dauernden Änderungen des Glases und die Nullpunktsverschiebung der Thermometer“ entwickelten Grundsätze stützen, um von den operativen Verfahren der Thermometerverfertiger Rechenschaft zu geben und ihnen die Fassung und den logischen Sinn zu geben, die ihnen bisher gefehlt haben. Ferner werde ich im Verlaufe dieser Mitteilung einige praktische Einzelheiten bei der Verfertigung von Präzisionsthermometern angeben, welche mir durch meine Untersuchungen nahegelegt worden sind.

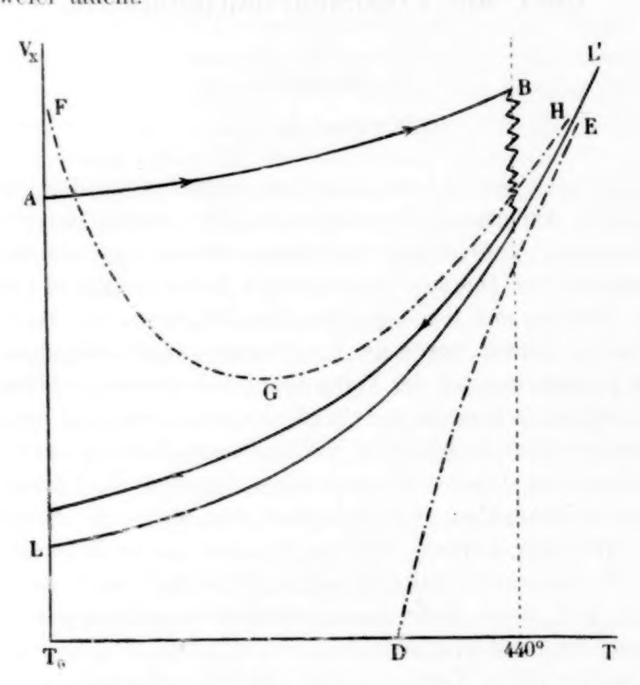
1. Um soviel wie möglich die Nullpunktsverschiebung eines Thermometers aus grünem Glase[3]) zu vermindern, wenden die Verfertiger ein empirisches Verfahren an, welches schon lange unter dem Namen „Anlassen“ („künstlich Altern“) bekannt ist. Das leere Thermometerrohr wird auf die Temperatur 440° (Siedepunkt des Schwefels) gebracht. Es wird einige Zeit diesen Bedingungen überlassen und dann langsam auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt.

Man erklärt dieses Verfahren sehr deutlich, wenn man sich auf die Darstellung bezieht, die ich in der Ebene TOv_x gegeben habe. Wenn das Thermometerrohr soeben fertig gestellt ist, ist das Gefäss infolge der hohen Temperatur, auf die es erhitzt war, und infolge der raschen darauf folgenden Abkühlung stark gehärtet. Der darstellende Punkt für die Härte des Glases befindet sich in der Ebene TOv_x und auf der Ordinate T_0 (wo T_0 eine bei 10° liegende Temperatur darstellt) in A in einer grossen Entfernung von der natürlichen Zustandslinie. Das Thermometergefäss wird nun auf 440° gebracht und einige Zeit bei dieser Temperatur gelassen. Der darstellende Punkt des Volumens v_x beschreibt annähernd eine aufsteigende Linie AB und verschiebt sich

[1]) Übersetzt von G. Bredig. [2]) Vergl. Diese Zeitschr. **37**, 553 (1901).

[3]) Dies ist die einzige Glassorte, die man zur Anfertigung der Präzisionsthermometer verwendet.

dann auf der Ordinate 440°, indem er sich dem Gebiete der säkularen Änderungen nähert. Diese Bewegung des darstellenden Punktes auf der Ordinate 440° vollzieht sich mit grosser Schnelligkeit, besonders wenn die Temperatur um den mittleren Wert 440° herum schwankt. Dieses Ergebnis erhält man, indem man das Thermometergefäss in siedenden Schwefel taucht.



Es genügt nun ein Verweilen von ungefähr einer Stunde[1]) bei 440°, damit der darstellende Punkt sehr nahe an die natürliche Zustands-

[1]) Es ist vorteilhaft, ein Thermometer bei der höchsten Temperatur, welche sich noch mit den Eigenschaften des untersuchten Glases verträgt, künstlich altern zu lassen (anzulassen). Je höher nämlich die Temperatur ist, um so schneller wird die Anlasswirkung säkular, und um so schneller dringt der darstellende Punkt der Härte in das Gebiet der säkularen Veränderungen ein. Man kann ein Thermometer auch ebenso bei tiefer Temperatur altern lassen (anlassen), aber die Form des Gebietes der säkularen Anlasswirkungen selbst zeigt uns, dass in diesem Falle eine viel längere Zeit nötig ist, um in das Gebiet der säkularen Änderungen einzudringen. Wenn man gezwungen ist, ein Thermometer bei tiefer Temperatur künstlich altern zu lassen, so besteht die beste Methode in der Herstellung langsamer Erwärmungen und Abkühlungen. In dieser Weise habe ich einige der bei meinen Versuchen benutzten Thermometer aus Krystallglas bei 185° künstlich gealtert (angelassen). Unter diesen Bedingungen braucht man, indem man alle 24 Stunden zwei langsame Erwär-

linie kommt, und folglich die Härte des Glases nur noch unmerkliche Veränderungen erleidet.

Am Ende dieser Zeit bewirkt man eine langsame Abkühlung des Thermometers. Wenn diese genügend langsam ist, so geht der darstellende Punkt der Härte während dieser Operation nicht aus dem Gebiete der säkularen Härteänderungen heraus. Er beschreibt eine Bahn, die der natürlichen Zustandslinie um so näher ist, je langsamer sich die Abkühlung vollzogen hat. Nun ist die von dem Einflusse der chemischen Glasveränderung herrührende Nullpunktsverschiebung bei den weiteren dem Thermometer auferlegten Änderungen um so geringer, je mehr man sich bei der vorangehenden Operation der natürlichen Zustandslinie genähert hat. Man hat also ein Interesse daran, eine möglichst langsame Abkühlung vorzunehmen. Ein bequemes Verfahren, eine solche Abkühlung zu erhalten, besteht darin, dass man das Gefäss des Thermometers mitten in eine grosse Schwefelmenge taucht. Letztere wird in einem eisernen Apparate von der in Fig. 3 meiner ersten Abhandlung[1]) dargestellten Form in einem Thonmantel mit Hilfe eines grossen Fletcherbrenners erhitzt. Um eine sehr langsame Abkühlung zu erzeugen, verkleinert man in regelmässiger Weise die Brennerflamme. Man kann zwei Versuche so vergleichbar wie möglich machen, indem man in den Weg des Gases entweder einen Hahn mit Teilung oder besser ein grosses Nadelventil mit graduiertem Kopfe, das mit dem Brenner durch ein Bleirohr direkt verbunden ist, schaltet.

Indem man so verfährt, sieht man, dass der darstellende Punkt der Härte nicht aus dem Gebiete der säkularen Veränderungen herauskommt, wenn man das Thermometergefäss zwischen zwei voneinander wenig verschiedenen Temperaturgrenzen T_0 und T_1 (z. B. 0 und 100°) hält. Der Nullpunkt verschiebt sich nur um äusserst kleine Beträge infolge der chemischen Zustandsänderungen. Die eine der wesentlichen Bedingungen, welcher ein Präzisionsthermometer genügen muss, findet sich also erfüllt.

Bei den ferneren Operationen der Füllung des Thermometergefässes wird dasselbe auf Temperaturen gebracht, welche zwischen der gewöhn-

---

mungen und zwei langsame Abkühlungen ausführt, ungefähr acht Tage, um das Instrument passend altern zu lassen (anzulassen), d. h. so, dass die in zwei aufeinanderfolgenden Operationen (langsame Erwärmung und Abkühlung) erhaltenen Nullpunkte sich nur um 0·02° unterscheiden. Ein besseres Ergebnis ist schwer zu erhalten, weil die beiden betreffenden Operationen niemals als ganz identisch betrachtet werden können.

[1]) Diese Zeitschr. **29**, 1 (1899).

lichen Temperatur und der Siedetemperatur des Quecksilbers schwankt. Der Anlasszustand des Instrumentes schwankt gewiss bei diesen Versuchen, aber diese Veränderungen sind um so kleiner, je grösser die bei dem vorangehenden künstlichen Altern erhaltene Anlasswirkung gewesen ist. Die Handgriffe also, denen man ein Thermometergefäss unterwirft, ändern seinen chemischen Zustand nur um einen sehr kleinen Betrag[1]). Der darstellende Punkt der Härte tritt nur sehr wenig aus dem Gebiete der säkularen Änderungen heraus. Man hat übrigens während dieses ganzen Abschnittes der Thermometeranfertigung ein Interesse daran, das Thermometer nicht schroff abzukühlen.

2. Es handelt sich jetzt darum, den Fundamentalabstand des so vorbereiteten Thermometers zu bestimmen.

Hierzu muss man[2]) dieses Instrument eine grosse Anzahl von Malen zwischen 0° und 100° hin und her schwanken lassen. Man bringt es in den Dampf von siedendem Wasser, dann kühlt man es, wenn es die Temperatur dieses Dampfes erreicht hat, schnell auf 0° ab und wiederholt dieses Verfahren ungefähr 50 mal[3]). Wenn man die Stellung des Nullpunktes alle 10 bis 15 Schwankungen abliest, so bemerkt man, dass am Ende von 50 oder 60 Schwankungen zwei Nullpunktsbestimmungen zu denselben Ergebnissen führen. Nun hat man also nur noch den Fundamentalabstand nach den in den Lehrbüchern über Thermometrie angegebenen Vorschriften zu bestimmen.

Die vorangehenden Schwankungen zwischen 0° und 100° bringen

[1]) Die theoretische Deutung dieser Versuche, welche die Füllung des Thermometers bezwecken, ist hier ein wenig unbestimmt. Die Reihe der thermischen Änderungen ist zu schlecht bekannt, als dass man den Gang des darstellenden Punktes des Volumens v_x oder der Härte x mit Genauigkeit angeben könnte.

[2]) Ich weiss nicht, ob die Verfertiger so verfahren, aber meine Versuche haben mir die Notwendigkeit dieser Schwankungen zwischen 0° und 100° gezeigt. Es ist gut, in den physikalischen Laboratorien diese Methode zu befolgen, ehe man den Fundamentalabstand bestimmt.

[3]) Man kann diese Schwankungen zwischen 0° und 100° ausführen, indem man das Thermometer im Inneren einer unten geschlossenen Kupferröhre, welche von Wasserdampf umgeben ist, erwärmt. Man lässt das Instrument 5—6 Minuten in dieser Röhre (bis die Temperatur von 100° ganz erreicht ist), dann zieht man es rasch heraus und senkt es, wenn die Temperatur ungefähr 15° ist, in das schmelzende Eis. Um möglichst rasche Abkühlungen zu haben, ist es gut, eine Reihe von Wasserbädern von ungefähr 80°, 60°, 40° und 15° zu besitzen und das Thermometer der Reihe nach in alle diese Bäder zu tauchen. Mit dieser Methode führt man das Thermometer in zwei Minuten auf die Temperatur von Nullgrad über, und hat man bei allen Versuchen vergleichbare Abkühlungen (diese letztere Vorsichtsmassregel ist mir von Herrn Baudin angegeben worden).

den darstellenden Punkt des Volumens w schnell dazu, in der Ebene TOw einen wohlbestimmten geschlossenen Kreisprozess zu beschreiben. Der darstellende Punkt des Volumens v_x verschiebt sich in der Nähe der natürlichen Zustandslinie auf einer Reihe von aufsteigenden und absteigenden Linien, die praktisch miteinander zusammenfallen.

Hieraus folgt, dass der nach einer solchen Reihe von Schwankungen bestimmte Nullpunkt einem wohlbestimmten Zustande des Gefässes entspricht. Die Geschichte des Thermometers beginnt hier bekannt zu sein.

3. Wir wollen voraussetzen, dass, nachdem wir so den Fundamentalabstand eines Quecksilberthermometers bestimmt haben, wir dasselbe einer nahezu konstanten Temperatur, z. B. der eines Kellers, überlassen. Wenn wir diesen Fundamentalabstand am Ende einer gewissen Zeit von neuem wissen wollen, so ist eine Vorsichtsmassregel wichtig, die im allgemeinen vernachlässigt wird, die mir aber von meinen Versuchen als vollkommen unentbehrlich dargethan worden ist. Man muss nämlich wieder wie vorher eine Reihe von Schwankungen zwischen 0° und 100° ausführen, und zwar vor jeder genauen Bestimmung des gesuchten Abstandes. Indes sind anstatt 50 oder 60 Schwankungen nur noch 10 oder 15 nötig. Häufig führt schon die erste Schwankung den Nullpunkt in seine stabile Stellung über, aber es ist nicht immer so und besonders dann nicht, wenn die Zeit des Verweilens bei der gewöhnlichen Temperatur sehr lang gewesen ist.

Dies habe ich mit dem folgenden Thermometer festgestellt.

Thermometer aus grünem Glas 36820.

Das Thermometer hat, nachdem es bei 440° stark angelassen („künstlich gealtert") worden war, 300 Schwankungen zwischen 0° und 100° ausgeführt. Es wurde dann sechs Monate der gewöhnlichen Temperatur überlassen und hat schliesslich am Ende dieser Zeit neue Schwankungen zwischen 0° und 100° erfahren. Hier die Versuchsergebnisse:

Anzahl der Schwankungen zwischen 0° und 100°	Direkte Angaben des Instrumentes	Erhöhungen des Nullpunktes in mm	Erhöhungen des Nullpunktes in Graden (1° = 15 mm)
	22·05	Nach einer sehr grossen Anzahl von Schwankungen zwischen 0° und 100° sechsmonatliches Verweilen in einem Keller bei nur sehr wenig veränderlicher Temperatur.	
	22·85	+ 0·80	+ 0·0533°
		Schwankungen zwischen 0° und 100°.	
1	22·20	— 0·65	— 0·0433°
1	22·10	— 0·10	— 0·0066
1	22·05	— 0·05	— 0·0033
20	22·05	„	„
20	22·05	„	„

Man ersieht also klar, wie wichtig es ist, vor der Bestimmung des Fundamentalabstandes eines Thermometers den Nullpunkt durch einige Schwankungen zwischen den Grenzen 0° und 100° in einen stabilen Zustand zu bringen. Nach diesem Verfahren giebt man sich ferner Rechenschaft über die Grösse des Anlassgrades (des „Alters") des untersuchten Thermometers.

4. Man hat oft bei physikalischen Versuchen eine Reihe von Temperaturen zu bestimmen, die immer nur wenig von einer gegebenen Temperatur verschieden sind. So habe ich z. B. bei meinen Untersuchungen während nahezu zweier Jahre Temperaturen in der Nähe von 60° zu bestimmen gehabt. Bei kryoskopischen Versuchen bleibt das Thermometer Temperaturen in der Nähe von 0° ausgesetzt, bei den kalorimetrischen Bestimmungen entfernt man sich nur sehr wenig von der Temperatur 15°, und schliesslich hat man sehr oft Bäder bei Temperaturen zu erhalten, die nur sehr wenig um eine Mitteltemperatur herumschwanken. So musste Herr Monnet[1]) bei seinen Versuchen über die Kalorimetrie der Salze länger als ein Jahr hindurch das eine seiner Bäder bei einer Temperatur in der Nähe von 100°, das andere bei einer Temperatur in der Nähe von 50° halten. Nun ist es in allen diesen Fällen unerlässlich, die Temperatur des so bei nahezu gleichen Bedingungen gehaltenen Bades mit grosser Genauigkeit und in jedem Augenblicke zu kennen. Theorie und Erfahrung zeigen uns, dass man dann das Thermometer während der ganzen Dauer der Versuche bei derselben lassen muss. Diese Methode ist offenbar die beste. Die Variable v kommt nämlich ziemlich schnell in ihren natürlichen Zustand, und folglich werden die dauernden elastischen Änderungen schnell unmerklich. Was die dauernden chemischen Änderungen anbetrifft, so bestimmen sie Nullpunktserhöhungen, welche zwar im Anfang ziemlich gross sind, aber bald sehr klein und dann schliesslich säkular werden. Dies heisst also, dass sie erst nach mehreren Monaten merklich werden.

Es ist gewiss, dass man die Ablesung der untersuchten nahezu konstanten Temperatur erst von dem Augenblick an beginnen darf, wo die Nullpunktsverschiebung des Thermometers sehr klein geworden. Wir brauchen daher eine Methode, welche uns zu wissen gestattet, in welchem Augenblicke man für den Nullpunkt eine nahezu stabile Stellung annehmen darf, und welche uns ausserdem von den säkularen Veränderungen des Nullpunktes während der Versuchsreihe Kenntnis zu geben vermag.

[1]) Sur l'étude calorimétrique complète d'un sel (Mém. de la Société des Sciences physiques et natur. de Bordeaux (5) **3**.

Es wäre verkehrt, an eine direkte Bestimmung dieses Nullpunktes zu denken, indem man das Thermometer aus dem Bade, in dem es gehalten wurde, herausnähme, besonders wenn dieses Bad bei Temperaturen von 100° oder 50° ist: Man würde so nämlich gerade den stabilen Zustand zerstören, welchen man durch ein langes vorheriges Verweilen bei der betreffenden Temperatur zu erreichen gesucht hat.

Es ist vielmehr die Anwendung folgender Methode vorzuziehen, die durch die Theorie nahegelegt wird.

Man nimmt ein gut angelassenes Hilfsthermometer, dessen Fundamentalabstand man nach dem von mir oben angegebenen Verfahren bestimmt. Man bringt nun dieses Thermometer in das Wärmebad neben das andere Thermometer und vergleicht die beiden Instrumente, indem man dafür Sorge trägt, diesen Vergleich nur eine wohlbestimmte Zeit lang auszuführen, welche bei allen folgenden Versuchen stets gleich lang sein soll. Auf diese Weise wird die Nullpunktsverschiebung des Hilfsthermometers in jedem Falle dieselbe, und werden die verschiedenen so ausgeführten Versuche vergleichbar sein.

Diese Methode hat Herr Monnet[1]) in seiner obenerwähnten Arbeit angewandt: „Da die Bäder das ganze Jahr über bei den zu meinen Bestimmungen notwendigen Temperaturen gehalten wurden, zog ich es vor, die darin angebrachten Thermometer nicht herauszunehmen, um nicht den Gang ihres Nullpunktes zu stören. Zur Zeit eines Versuches aber brachte ich neben das Badthermometer noch das Normalthermometer, und nur dieses allein liess ich dann durch Eintauchen in das Eis auf Null zurückkommen. So war es leicht, den Nullpunkt des Hilfsthermometers durch eine einfache Vergleichung zu bestimmen, welche im Anfang notwendig, zum Schlusse aber nur noch eine Kontrolle war."

Herr Raoult hat ebenfalls die Bedingungen betont, unter welchen man eine bestimmte Temperatur messen muss. Es ist wichtig, die Stellen anzuführen, in welchen er diese Betrachtungen entwickelt:

„Eine Fehlerquelle[2]) (bei der Messung der Siedetemperaturen) ist die kurzdauernde Nullpunktsverschiebung, welche sich bei allen Thermometern vollzieht, wenn man sie, nachdem man sie lange bei der gewöhnlichen Temperatur gelassen hat, auf eine erheblich höhere Temperatur bringt. Man vermeidet sie dadurch, dass man das Thermometer während der ganzen Zeit, wo man es nicht zu Ver-

[1]) Loc. cit. 63. [2]) Raoult, Tensions de vapeur des dissolutions: Ann. Chim. Phys. (6) **20**, 317 (1890).

suchen braucht, in einem Bade aufbewahrt, das ungefähr auf die Siedetemperatur der untersuchten Flüssigkeit erwärmt ist."

Neuerdings ist Herr Raoult gelegentlich seiner kryoskopischen Untersuchungen auf diesen wichtigen Punkt zurückgekommen[1]):

„Diese Nullpunktsänderungen sind fortdauernd und können mehrere Tausendstel Grad pro Tag, ja selbst in einigen Stunden, erreichen. Wenn z. B. das Thermometer nach einem Arbeitstage bei 0° nun während der Nacht in der Laboratoriumsluft bei 15° aufgehängt bleibt, so steigt der Nullpunkt um ungefähr 0·002°. Wenn nun das Thermometer während des folgenden Tages von neuem zu Gefrierversuchen bei Wasser dient, so sinkt der Nullpunkt unregelmässig vom Morgen bis zum Abend, und zwar ungefähr um dieselbe Grösse. Ich beseitige diese Arten von Veränderungen fast vollständig, indem ich das Thermometer während der ganzen Zeit, wo es nicht im Kryoskop gebraucht wird, in einem Eisbehälter bei 0° aufbewahre."

Man sieht also, dass man von allen den experimentellen Vorsichtsmassregeln Rechenschaft geben kann, welche von den Physikern zur genauen Messung der Temperaturen mittels des Quecksilberthermometers als unentbehrlich erkannt worden sind.

---

[1]) Raoult, Détails sur la méthode suivie dans les recherches cryoscopiques précises: Compt. rend. **124**, 851 (1897).

Über die Einwirkung von Nichtelektrolyten bei Verseifung von Äthylacetat.

Von

Carl Kullgren.

(Mit 1 Figur im Text.)

Das folgende ist ein Auszug aus einer in schwedischer Sprache im Jahre 1898 erschienenen Abhandlung[1]). Ich gebe sie hier nur in verkürzter Form wieder.

Die Verseifung des Äthylacetats durch eine Base giebt, wie bekannt, eine Reaktionskonstante, welche bei äquivalenten Mengen von Ester und Base das Aussehen hat:

$$k = \frac{c_1 - c_n}{c_1 c_n (t_n - t_1)},$$

wo c_1 und c_n die Konzentrationen von Ester (oder Basis) zur Zeit t_1, bezw. t_2 bedeuten.

Arrhenius[2]) hat die Einwirkung von Neutralsalzen auf die Verseifung des Essigsäureäthylesters studiert und dabei gefunden, dass die Neutralsalze sehr geringen Einfluss ausüben, wenn die Verseifung durch eine starke Base bewirkt wird.

Auf Vorschlag des Herrn Prof. Arrhenius habe ich den Einfluss einiger Nichtelektrolyte auf dasselbe Phänomen untersucht.

2.

Folgende Nichtelektrolyte kamen zur Anwendung: Rohrzucker, Glycerin, Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton. Die Versuchsmethode war die von Arrhenius[3]) benutzte. $^1/_{40}$-norm. Äthylacetat wurde durch $^1/_{40}$-norm. Natronlauge in Anwesenheit verschiedener Mengen der genannten Nichtleiter bei der Temperatur 20·7° verseift. Nach passender Zeit wurden 10 ccm der Mischung herausgenommen und die Menge

---

[1]) Bihang t. Vet. Akad. Stockholm **24,** II, Nr. 3.

[2]) Diese Zeitschr. **1,** 110 (1887); Bihang t. Vet. Akad. Stockh. **13,** II, Nr. 5.

[3]) Loc. cit.

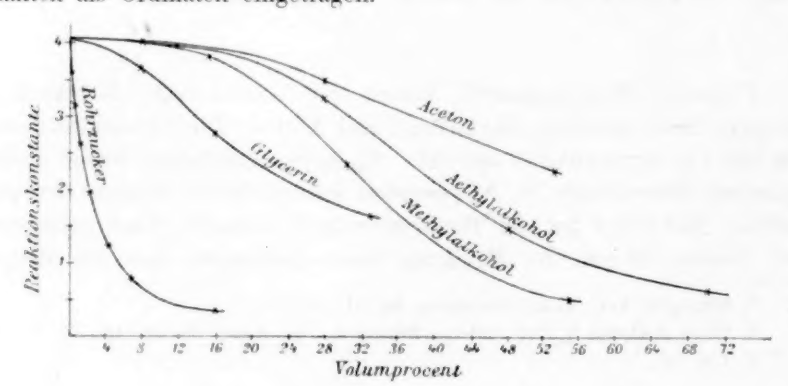
von Natron durch Titration mit $^1/_{40}$-norm. Salpetersäure bestimmt. Das Resultat wird in Tabelle 1 angegeben. Die Tabelle ist leicht zu verstehen. Die Mengen der Nichtleiter sind sowohl in Normalität als in Volumprozenten gegeben.

Tabelle 1.

Die Reaktionskonstante bei Verseifung des Äthylacetats durch:

	Volum-%	k_1	k_2	Mittel k
$^1/_{40}$-norm. Natronlauge		4·00	4·08	4·04
+ $^1/_{80}$-norm. Rohrzucker	0·27	3·70	3·50	3·60
+ $^1/_{40}$- „ „	0·53	3·19	3·12	3·16
+ $^1/_{20}$- „ „	1·06	2·50	2·67	2·59
+ $^1/_{10}$- „ „	2·11	1·93	1·99	1·96
+ $^1/_5$ - „ „	4·20	1·23	1·28	1·26
+ $^1/_3$ - „ „	7·00	0·74	—	0·74
+ $^3/_4$ - „ „	15·87	0·38	—	0·38
+ 1·15-norm. Glycerin	8·04	3·60	3·58	3·59
+ 2·3- „ „	16·25	2·73	2·74	2·74
+ 4·6- „ „	32·57	1·68	1·60	1·64
+ 4·15-norm. Methylalkohol	15·30	3·86	—	3·86
+ 8·3 „ „	30·20	2·35	—	2·35
+15·00 „ „	55·40	0·48	—	0·48
+ $2^1/_4$-norm. Äthylalkohol	12·00	3·95	—	3·95
+ $5^1/_3$- „ „	28·04	3·10	3·39	3·25
+ 9 - „ „	48·35	1·47	—	1·47
+$12^4/_5$- „ „	70·94	0·60	0·66	0·63
+ $1^3/_4$-norm. Aceton	9·18	4·00	—	4·00
+ $4^2/_3$- „ „	28·27	3·37	3·56	3·47
+ 8 - „ „	53·48	2·30	—	2·30

In der Figur ist das Resultat graphisch dargestellt; die Konzentrationen (in Volumprozenten) sind als Abscissen und die Reaktionskonstanten als Ordinaten eingetragen.



Alle untersuchten Nichtleiter drücken die Reaktionskonstante herab. Rohrzucker übt den grössten Einfluss aus, dann kommen nacheinander Glycerin, Methylalkohol, Äthylalkohol und endlich Aceton, welches am schwächsten wirkt. Der Einfluss des Rohrzuckers und auch des Glycerins ist viel grösser als der der anderen Nichtleiter. Fünf Volumprozente Rohrzucker vermindern die Reaktionskonstante ungefähr um 73 %, dieselbe Menge Glycerin um mehr als 5 %; die anderen Nichtleiter üben aber bei dieser Konzentration keinen merklichen Einfluss aus.

Vergleicht man dieses Verhältnis bei Rohrzucker und Glycerin mit der von Arrhenius[1]) gefundenen Thatsache, dass diese Körper keinen besonders starken Einfluss auf die Leitfähigkeit der Elektrolyte ausüben, so wird es wahrscheinlich, dass die grosse Verminderung der Reaktionskonstante nicht auf physikalischen, sondern chemischen Ursachen beruht. Es wäre also eine Reaktion zwischen Natron und Rohrzucker vor sich gegangen.

Salze von Rohrzucker, Saccharate, sind bereits bekannt. Das Natriumsaccharat wird nach der Gleichung gebildet:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + NaOH = C_{12}H_{21}O_{11}Na + H_2O.$$

Nach dem Gesetz der Massenwirkung gilt für diese Reaktion:

$$C_1 C_2 = K C_3,$$

wo C_1, C_2, C_3 die Konzentration des Rohrzuckers, des Natrons und des Saccharats bedeuten, und K der Gleichgewichtskoëffizient ist. Die Konzentration des Wassers wird als konstant betrachtet.

Es ist nun ziemlich leicht, die Gleichgewichtsbedingungen zu berechnen, wenn man annimmt, dass diese Reaktion die hauptsächliche Ursache für die Verminderung der Reaktionskonstante ist.

Die Reaktionskonstante bei Verseifung ist sehr nahe proportional der Menge des Natrons[2]). Diese Menge kann also berechnet werden. Der Rückstand von Natron soll als Saccharat gebunden sein; wir kennen somit die Menge von Saccharat und natürlich auch den freiwerdenden Rohrzucker.

Wir haben folglich alle Daten zur Hand, um die Gleichgewichtsverhältnisse der obigen Reaktion zu berechnen.

Folgende Tabelle giebt das Resultat an.

Tabelle 2.

Die Menge des Rohrzuckers:	$^1/_{40}$-n.	$^1/_{20}$-n.	$^1/_{10}$-n.	$^1/_5$-n.	$^1/_3$-n.	$^3/_4$-n.
$K \times 10^4$	711	729	825	829	720	806

[1]) Diese Zeitschr. **9**, 487 (1892); Bihang t. Vet. Akad. Stockholm **18**, I, Nr. 5.

[2]) Arrhenius, Diese Zeitschr. **2**, 284 (1888).

Wir sehen, dass K ziemlich nahe konstant ist. Es unterliegt also keinem Zweifel, dass eine Reaktion zwischen dem Rohrzucker und dem Natron stattgefunden hat, und dass diese Reaktion bei den angewendeten Mengen von Rohrzucker ($^1/_{80}$-norm. — $^3/_4$-norm.) beinahe allein die grosse Verminderung der Reaktionskonstante verursacht.

Die Einwirkung, welche auch kleine Mengen Glycerin auf das Verseifungsphänomen ausüben, macht es wahrscheinlich, dass auch bei Glycerin eine entsprechende Reaktion vorkommt. Man kennt bereits ein Natriumsalz von Glycerin. In anbetracht des viel kleineren Einflusses des Glycerins als des Rohrzuckers können wir aber nicht erwarten, dass diese Reaktion in demselben Masse wie bei Rohrzucker ausschlaggebend ist. Die Rechnung zeigt auch, dass der Gleichgewichtskoëffizient nicht konstant bleibt, sondern mit der Menge Glycerin stark zunimmt. Dies muss bei den anderen Nichtleitern noch mehr der Fall sein; schon die Kurven in der Figur zeigen, dass die Natronlauge nur in sehr geringem Masse mit den Nichtleitern reagiert haben kann. Die Verzögerung der Verseifung, welche diese Nichtleiter hervorbringen, muss der Hauptsache nach andere Ursachen haben, die im folgenden etwas näher diskutiert werden sollen.

3.

Das Lösungsmittel beeinflusst eine in demselben vorgehende Reaktion in zweierlei Hinsicht: teils wegen seiner dissociierenden Kraft, teils als das Medium, in welchem die Reaktion zustandekommt. Das erste Moment sollte im vorliegenden Falle eine Veränderlichkeit im Dissociationsgrade der Natronlauge bei verschiedenen Mengen von Nichtleitern ergeben. Nun hat indessen Arrhenius[1]) nachgewiesen, dass kleine Mengen (bis 10 Volumprozente) Nichtleiter den Dissociationsgrad starker Elektrolyte nicht merklich ändern. Aus einer Untersuchung von Cohen[2]) geht hervor, dass noch bei einem Zusatz von 60 % Alkohol der Dissociationsgrad der Neutralsalze und der Salzsäure unverändert bleibt. Wahrscheinlich gilt dasselbe für Natronlauge. Wir haben aber oben gefunden, dass viel kleinere Mengen Nichtleiter eine grosse Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit hervorbringen. Es scheint also, dass das Lösungsmittel nur in der Eigenschaft als Reaktionsmedium diesen Einfluss ausübt.

Nach den kinetischen Anschauungen mögen hauptsächlich zwei Umstände für die Regelung der Reaktionsgeschwindigkeit in Betracht kommen, und zwar erstens die Konzentration der reagierenden Gattungen

[1]) Diese Zeitschr. **9**, 487 (1892). [2]) Diese Zeitschr. **25**, 1 (1898).

und zweitens die Schnelligkeit der Bewegung dieser Gattungen. Der erste Punkt ist für unsere Frage schon oben vorläufig behandelt worden. Es bleibt übrig zu untersuchen, wie weit die Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit auf eine Änderung der Bewegung der reagierenden Teilchen zurückzuführen ist.

Arrhenius[1]) hat gezeigt, dass die Änderung der Beweglichkeit der Ionen, welche kleine Mengen Nichtleiter erregen, in nahem Zusammenhange mit der Änderung der inneren Reibung des Lösungsmittels steht. Übt die Beweglichkeit der Ionen auf die Reaktionsgeschwindigkeit einen grossen Einfluss aus, so können wir also auch erwarten, dass die Reaktionskonstante und die innere Reibung einen Parallelismus zeigen.

Die innere Reibung der vorliegenden Lösungsmittel ist durch Arrhenius[2]) bekannt. Es ist die innere Reibung in einer 10 %igen (dem Volumen nach) Lösung am geringsten bei Aceton, grösser bei Methylalkohol und am grössten bei Äthylalkohol. Die Reaktionskonstanten bei Verseifung in denselben Lösungen scheint dagegen in der Reihenfolge Aceton, Äthylalkohol, Methylalkohol abzunehmen. Hiernach giebt es keine einfache Relation zwischen den beiden Grössen. Dasselbe geht noch besser aus einer Untersuchung von Walker und Kay[3]) hervor. Sie zeigten, dass der Übergang des Ammoniumcyanats in Harnstoff, welche Reaktion eine bimolekulare ist, schon durch kleine Mengen Nichtleiter beschleunigt wird, obgleich die innere Reibung dabei zunimmt[4]).

Es scheint somit, dass weder die Änderung des Dissociationsgrades des Elektrolyts, noch die Änderung der inneren Reibung des Lösungsmittels hinreichend sind, um die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit zu erklären. Bleiben wir bei der Anschauung, dass die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit entweder auf einer Änderung der Konzentration der reagierenden Teilchen oder auf einer Änderung der Beweglichkeit derselben beruht, so verlangt nun das Obenstehende, dass auch der sogenannte Nichtelektrolyt, hier das Äthylacetat, aus aktiven und inaktiven Teilchen besteht, und dass das Verhältnis zwischen ihrer Anzahl einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Da das Wasser nach bisherigen Erfahrungen grössere dissociierende Kraft als die übrigen Lösungsmittel besitzt, so ist ja wahrscheinlich, dass auch hier die Anzahl der aktiven Moleküle (oder was demselben gleichkommt — der Dissociationsgrad des Äthylacetats) in Wasserlösung am grössten ist, und dass die Anzahl abnimmt,

---

[1]) Bihang t. Vet. Akad. Stockholm **18**, I, Nr. 5.

[2]) Diese Zeitschr. **1**, 285 (1887). [3]) Trans. of the Chem. Soc. 1897. 489.

[4]) Arrhenius, loc. cit.

wenn das Wasser durch andere Lösungsmittel ersetzt wird. Dies steht ja auch in Übereinstimmung mit der thatsächlichen Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit.

4.

Um die obenstehenden Fragen etwas näher zu behandeln, habe ich die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der $^1/_{40}$-norm. Natronlauge durch dieselben Zusätze der vorher benutzten Nichtleiter bei der Temperatur 20·7° bestimmt. Es folgt das Resultat in Tabelle 3. Die Leitfähigkeit der $^1/_{40}$-norm. Natronlauge ($213·3 \times 10^{-7}$) ist gleich 4·04 (welche die entsprechende Reaktionsgeschwindigkeit bei Verseifung ausdrückt) genommen, und die übrigen Zahlen sind in dieser willkürlichen Einheit gegeben.

Tabelle 3.

Rohrzucker		Glycerin		Methylalkohol		Äthylalkohol		Aceton	
Volumprozente	Leitfähigkeit	Volumprozente	Leitfähigkeit	Volumprozente	Leitfähigkeit	Volumprozente	Leitfähigkeit	Volumprozente	Leitfähigk.
0	4·04	0	4·04	0	4·04	0	4·04	0	4·04
0·265	3·42	8·04	2·59	15·3	2·75	12	3·02	9·2	3·23
0·533	3·06	16·25	1·95	30·2	1·74	28·04	2·08	28·3	2·15
1·058	2·79	32·57	1·12	55·40	1·29	48·35	1·34	53·5	1·16
2·11	2·12					70·94	0·98		
4·20	1·63								
7·00	1·23								
15·87	0·78								

Die Leitfähigkeit der Natronlauge wird durch die angewendeten Nichtleiter herabgedrückt. Insbesondere Rohrzucker bewirkt eine grosse Verminderung. Wir haben oben gefunden, dass die grosse Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Verseifung, welche Rohrzucker bewirkt, auf einer Reaktion zwischen demselben und der Natronlauge beruht, wobei Natriumsaccharat gebildet wird. Aus diesem Grunde können wir nun die Leitfähigkeit der Natronlauge bei Zusatz des Rohrzuckers berechnen. Die Ionen sind: das *Na*-Ion teils aus der Natronlauge, teils aus dem Saccharat, das *OH*-Ion aus der Natronlauge und das Saccharation aus dem Natriumsaccharat. Die Konzentrationen der Natronlauge und des Natriumsaccharats sind vorher bestimmt (S. 615). Der Dissociationsgrad der Natronlauge ist beinahe konstant und gleich 0·978. Der Dissociationsgrad des Saccharats ist gleich dem der Kapronsäure genommen. Das *Na*-Ion aus der Natronlauge drückt aber den Dissociationsgrad des Saccharats herab. Eine Korrektion ist hierfür angebracht. Aus den Tabellen von Kohlrausch[1]) und von Ostwald[2])

[1]) Wied. Ann. **50**, 408. [2]) Diese Zeitschr. **2**, 840 (1888).

habe ich das molekulare Leitungsvermögen bei der Temperatur 20·7° berechnet; es ist für das *OH*-Ion 173·2, für das *Na*-Ion 43·9 und für das Saccharation 23·9. Diese Zahlen müssen hier korrigiert werden, weil ein Teil des Rohrzuckers unverändert bleibt und die Leitfähigkeit vermindert. Nach Arrhenius[1]) bewirkt ein Volumprozent Rohrzucker eine Verminderung des molekularen Leitungsvermögens, bei dem *OH*-Ion um 0·0225, bei dem *Na*-Ion um 0·0239 und bei dem Saccharation[2]) um 0·0369.

Nach dem jetzt Angegebenen habe ich die Rechnung durchgeführt. Das Resultat steht in Tabelle 4.

Tabelle 4.

Rohrzucker Volumprozente	Die Leitfähigkeit der Natronlauge gefunden	berechnet
0·00	4·04	—
0·533	3·06	3·32
1·058	2·79	2·86
2·11	2·12	2·33
4·20	1·63	1·78
7·00	1·26	1·31
15·87	0·78	0·73

Die Übereinstimmung ist gut und bestätigt vollends, dass die stark herabsetzende Wirkung, welche Rohrzucker auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei Verseifung ausübt, in erster Linie auf einer Reaktion zwischen Natronlauge und Rohrzucker beruht.

Wir haben oben gefunden, dass die entsprechende Herabsetzung, die bei Gegenwart von Glycerin stattfindet, nicht zum grössten Teil auf einer ähnlichen Reaktion beruht. Infolgedessen ist es auch nicht möglich, das Leitungsvermögen der Natronlauge bei Gegenwart von Glycerin auf die gleiche Weise zu berechnen, wie sie bei Rohrzucker zur Anwendung kam.

Für alle verwendeten Nichtleiter gilt der Satz, dass sie in kleinen Mengen das Leitvermögen der Natronlauge relativ stärker herabsetzen als die Reaktionsgeschwindigkeit bei Verseifung. Werden sie dagegen in grösseren Mengen zugesetzt, so scheint das Verhältnis das umgekehrte zu sein: die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt auf einen relativ niedrigeren Wert als das Leitungsvermögen[3]).

[1]) Loc. cit.

[2]) Für das Saccharation ist derselbe Wert wie für das Acetation angenommen.

[3]) Bei Rohrzucker, Äthylalkohol und Methylalkohol hat sich dieses schon bei den angewendeten Konzentrationen gezeigt; bei Glycerin und Aceton zeigen die Kurven, dass das Gleiche ohne Zweifel bei höheren Konzentrationen eintrifft.

Ich will mit einigen Worten diese Phänomene zu beleuchten versuchen, insofern sie für Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton gelten, welche Stoffe, nach dem oben Gesagten, wahrscheinlich nicht an einer Nebenreaktion bei der Verseifung teilnehmen.

Die Einwirkung, die kleine Mengen Nichtleiter in unserem Fall ausüben, erklärt sich unmittelbar aus dem in § 3 Gesagten. Es zeigte sich dort, dass die Beweglichkeit der Ionen von keiner grösseren Bedeutung für die Reaktionsgeschwindigkeit ist, während sie bekanntlich in hohem Grade das Leitungsvermögen beeinflusst[1]). Da nun schon kleine Mengen von Nichtleitern die Beweglichkeit der Ionen herabsetzen[2]), so muss natürlich das Leitungsvermögen anfangs stärker als die Reaktionsgeschindigkeit herabgesetzt werden, was wir auch oben gefunden haben. Eine Erklärung für die Einwirkung, die Nichtleiter in grösseren Mengen (über 40 Volumprozente) ausüben, ist dagegen nicht so leicht zu geben. Diese Einwirkung besteht zu einem Teil in einer Änderung des Dissociationsgrades der Natronlauge. Eine solche Änderung zieht jedoch eine gleichgrosse relative Herabsetzung der Leitungsfähigkeit der Natronlauge wie der Reaktionsgeschwindigkeit nach sich und spielt daher keine Rolle hinsichtlich des Verhältnisses dieser beiden Grössen zu einander. Nichtleiter wirken ausserdem auf mindestens zwei verschiedene Arten ein. Teils ändern sie die Beweglichkeit der Ionen, was hauptsächlich das Leitungsvermögen beeinflusst, teils ändern sie das Medium, in dem die Verseifung vor sich geht, was für die Reaktionsgeschwindigkeit von Bedeutung ist. Was das erstere betrifft, so ist oben darauf hingewiesen worden, dass schon kleine Mengen Nichtleiter eine Verminderung der Beweglichkeit der Ionen und damit auch eine solche des Leitungsvermögens bewirken. Es fragt sich nun: wird die Beweglichkeit der Ionen immer mehr abnehmen, je grössere Mengen Nichtleiter zugesetzt werden, um auf ein Minimum zu sinken, wenn alles Wasser ersetzt wird. Aus Carraras Untersuchungen[3]) über das Leitungsvermögen in Methylalkohol- und Acetonlösung scheint hervorzugehen, dass das nicht immer der Fall ist. Nach ihnen findet man, dass das Leitungsvermögen bei einigen Elektrolyten, welches in genannten Lösungsmitteln sogar grösser zu sein scheint als in Wasser allein, doch nicht ein Maximum erreicht, auch wenn die Verdünnung noch so weit getrieben wird. Daraus ergiebt sich, dass die dissociierende Kraft des Wassers grösser ist als die der genannten

[1]) Vergl. Wakeman, Diese Zeitschr. **11**, 49 (1893).
[2]) Arrhenius, loc. cit.
[3]) Gazz. chim. ital. **26**, I, 119 und **27**, I, 207.

Lösungsmittel. Da nun das Leitungsvermögen in den letzteren nichtsdestoweniger in gewissen Fällen einen höheren Wert erreicht als im Wasser, so beweist das, dass die Beweglichkeit der Ionen in Methylalkohol- und Acetonlösung sogar grösser sein kann als in Wasser allein. Nach Zelinsky und Kapriwin[1]) wird das Leitungsvermögen bei einigen Salzen in Methylalkohollösung durch Zusatz von Wasser bis zu 50% vermindert, was darauf hindeuten dürfte, dass die Beweglichkeit der Ionen in Methylalkohol grösser ist als in Mischungen von Methylalkohol und Wasser (bis zu 50%). Daraus ergiebt sich, dass das Verhältnis in unserem Fall wohl ein derartiges sein kann, dass die Beweglichkeit der Ionen nicht ständig abnimmt mit steigenden Mengen von Nichtleitern.

Was die Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit betrifft, die bei Ersetzung des Wassers durch andere Lösungsmittel eintritt, so ist schon oben (§ 3) der Ansicht Ausdruck gegeben worden, dass nur ein Teil der Moleküle des Äthylacetats aktiv ist, und dass die Anzahl derselben vermindert wird, wenn das Wasser durch die übrigen angewendeten Lösungsmittel ersetzt wird. In Übereinstimmung mit dem, was man bisher von der dissociierenden Kraft des Wassers weiss, muss die erwähnte Wirkung auf das Äthylacetat derart sein, dass die aktiven Moleküle desselben stetig an Zahl abnehmen, je grössere Mengen Wasser durch die übrigen Lösungsmittel: Methylalkohol, Äthylalkohol oder Aceton ersetzt werden.

Aus dem Angeführten ergiebt sich, dass das Leitungsvermögen, das bei Zusatz von kleinen Mengen der angewendeten Lösungsmittel viel schneller abnimmt, als die Reaktionsgeschwindigkeit, bei vermehrtem Zusatz derselben langsamer abnehmen, sich der Reaktionsgeschwindigkeit nähern und unter Umständen einen relativ höheren Wert als diese annehmen muss. Dies Resultat steht in voller Übereinstimmung mit dem thatsächlich gefundenen.

Die oben Angezogene Vorstellung, dass der Nichtleiter, das Äthylacetat, sich in aktive und inaktive Moleküle zerteilt, giebt eine einfache Erklärung für das Verhältnis der studierten Reaktionsgeschwindigkeit und Leitungsfähigkeit zu einander. Ich habe in der Originalabhandlung auch zu zeigen versucht, dass diese Hypothese die ziemlich eigentümlichen Resultate erklärt, zu denen mehrere Forscher wie Gennari[2]), Cohen[3]) und Walker und Kay[4]) beim Studium der Reaktionsgeschwindigkeit in verschiedenen Lösungsmitteln gekommen sind.

---

[1]) Diese Zeitschr. **21**, 35 (1896).

[2]) Diese Zeitschr. **19**, 436 (1896). Vergl. Carrara, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 106.

[3]) Diese Zeitschr. **25**, 43 (1898) mit Zahlen von Kablukow und Zacconi.

[4]) Trans. of the Chem. Soc. **1897**, 489.

Resumé.

1. Die Geschwindigkeit der Verseifung von Äthylacetat in Wasserlösung mittels Natronlauge nimmt ab bei Zusatz von Nichtelektrolyten. Die angewendeten Nichtelektrolyte waren: Rohrzucker, Glycerin, Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton. Die Abnahme ist am grössten bei Rohrzucker, dann folgen die anderen in der oben angegebenen Ordnung.

2. Die starke Abnahme der Verseifungsgeschwindigkeit bei Rohrzucker, der nur in relativ kleinen Mengen vorhanden war, beruht darauf, dass Rohrzucker mit Natronlauge Natriumsaccharat bildet. Eine entsprechende Reaktion findet wahrscheinlich auch bei Glycerin statt, aber bei den hohen Konzentrationen, die hier angewendet wurden, hängt die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit auch von anderen Ursachen ab, der Veränderung des Lösungsmittels. Bei den drei übrigen Nichtelektrolyten hat wahrscheinlich keine chemische Nebenreaktion stattgefunden, sondern die Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit muss der Veränderung des Lösungsmittels zugeschrieben werden.

3. Die Änderung im elektrischen Leitungsvermögen der Natronlauge bei Zusatz obengenannter Nichtelektrolyte ist bestimmt worden. Nimmt man an, dass bei Zusatz von Rohrzucker Natriumsaccharat sich bildet, so kann das Leitungsvermögen bei Zusatz der verschiedenen Mengen von Rohrzucker berechnet werden; die berechneten Werte stimmen recht gut mit den gefundenen überein.

4. Ein Vergleich zwischen den Änderungen in der Verseifungsgeschwindigkeit und dem Leitungsvermögen, die durch Zusatz von Methyl- und Äthylalkohol und Aceton bewirkt werden, ergiebt, dass die Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit nur zum Teil auf einer Verminderung des Dissociationsgrades der verseifenden Base beruhen kann. Es muss noch eine andere wesentliche Ursache für die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit vorhanden sein. Sie kann am einfachsten so ausgedrückt werden: nur ein Teil der Moleküle des Nichtelektrolyts ist aktiv, und die Anzahl der aktiven Moleküle nimmt ab, wenn Wasser durch andere Lösungsmittel ersetzt wird.

Bemerkung zu R. Luthers Arbeit: Über das elektromotorische Verhalten von Stoffen mit mehreren Oxydationsstufen.

Von

E. Abel.

Durch thermodynamische Erwägungen ist sichergestellt, dass in einer Lösung, in der sich die verschiedenwertigen Ionen desselben Metalles mit dem betreffenden Metalle im Gleichgewichte befinden, die Zersetzungsspannungen jeder der Ionengattungen sowohl gegen elektrisch neutrales Metall, als auch gegeneinander — bei gegenseitiger Auf-, resp. Abladung — gleich sind. Den experimentellen Beleg für diese theoretische Forderung suchte Luther kürzlich[1]) dadurch zu erbringen, dass er die E. K. mass, die eine unangreifbare (Platin-)Elektrode gegenüber einer im Gleichgewichte sich befindlichen Cupri-Cuprosulfatlösung zeigte, und dieselbe mit dem Potential einer Kupferplatte gegen die gleiche Lösung verglich. Luther fand, dass, wie es die Theorie verlangt, beide Potentiale übereinstimmen, er verschliesst sich jedoch dem Einwande nicht, dass sich an der unangreifbaren Elektrode möglicherweise eine Spur Kupfer ausscheidet, wodurch die Platinelektrode zur Kupferelektrode würde, ein Einwand, der, wie Luther weiter sagt, kaum widerlegt werden kann. Luther selbst hält jedoch ein Ausfallen von Kupfer an der Platinelektrode aus verschiedenen von ihm angeführten Gründen nicht für wahrscheinlich. Diese scheinbar unbestimmten Verhältnisse geben mir Veranlassung zur folgenden kurzen Bemerkung. —

Um zu entscheiden, ob Luther die E. K. der Reaktion $Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Cu + 2F$, resp. $Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu + F$, oder aber die der Reaktion $Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot} + F$ gemessen hat, ist vorerst die Frage zu beantworten, welche von diesen beiden scheinbar gleich möglichen Reaktionen bei der Lutherschen Versuchsanordnung wohl stattgefunden hat. Sofern die Schaltung so vorgenommen wird, dass während der Messung die unangreifbare Elek-

[1]) Diese Zeitschr. **36**, 385 (1901).

trode Anode[1]) ist, kann natürlich nur die letztere Reaktion eintreten, und das gemessene Potential giebt unmittelbar die E. K. für die Aufladung eines Cuproions zu Cupriion. Ist jedoch die Versuchselektrode Kathode, so giebt die gemessene E. K. die maximale Arbeit bloss für Ausscheidung von metallischem *Cu*, nicht aber für die Abladung von Cupri- zu Cuproionen. Solange Gleichgewicht herrscht, sind allerdings beide Reaktionen gleich berechtigt, da beide zu ihrem Verlaufe dieselbe Arbeit benötigen, dennoch besteht aber ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Vorgängen. Der eine, Reduktion der höherwertigen zu minderwertigen Ionen, führt bei endlichen Prozessen zu einer irreversiblen Reaktion, indem die Konzentration der Cuproionen, sobald ihre Bildung auf Kosten der Cupriionen in irgend endlichem Ausmasse stattfindet, — und bei praktischen Messungen handelt es sich ja stets, wenigstens soweit die unmittelbare Nachbarschaft der Elektrode in Betracht kommt, um endliche Verschiebungen — die Gleichgewichtskonzentration überschreitet, und die Cuproionen daher rückwärts spontan in *Cu* und Cupriionen zerfallen; der andere mögliche Vorgang, Ausfällung von Kupfer, bleibt hingegen auch bei endlichem Stromdurchgange in seinem ganzen Verlaufe reversibel. Da es nun einerseits sehr unwahrscheinlich ist, dass derartige Elektrolysen unter Verlust von freier Energie vor sich gehen, und wir andererseits notwendig auf die Kontinuität einer Reaktion beim Übertritte von analytisch unmessbarem Gebiete in analytisch messbare schliessen müssen, so kann sich die im Gleichgewichte gemessene E. K. nicht auf Reduktion der Cupriionen, sondern bloss auf Abscheidung von metallischem *Cu* beziehen. Luther hat also in diesen Fällen an der unangreifbaren Elektrode die E. K. desselben Vorganges gemessen wie an der Kupferelektrode, nämlich die E. K. der Reaktion $Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Cu + 2F$, resp. $Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu + F$, und musste demgemäss notwendig — unabhängig von jeder Theorie — beidemal zu übereinstimmenden Werten gelangen.

Was nun die Frage betrifft, ob es überhaupt möglich ist, für die eingangs erwähnte thermodynamische Forderung auch bei kathodischer Polarisation einen experimentellen Beleg zu erbringen, so dürfte der

[1]) Wie Herr Dr. Luther mir freundlichst brieflich mitteilt, hat er bei seinen Messungen, die alle nach der Kompensationsmethode ausgeführt wurden, stets von beiden Seiten eingestellt, so dass z. B. während eines ganzen Versuches die Platinelektrode nur Anode war. Auch hat Luther — derselben Mitteilung zufolge — wiederholt zwei Platinelektroden miteinander verglichen, so dass dann notwendig eine von beiden als Anode funktionierte. Nur diese seine Messungen sind also meines Erachtens eine einwandsfreie Bestätigung der Theorie.

folgende Weg zum Ziele führen. Die Gleichgewichtskonzentration zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen desselben Metalles ist für die Reaktion, die beim Stromdurchgange eintritt, ein Unstetigkeitspunkt, während die E. K. zwischen Elektrode und Elektrolyt im ganzen Verlaufe der Elektrolyse stetig bleibt. Solange mehr höherwertige Ionen zugegen sind, als den vorhandenen minderwertigen im Gleichgewichte entsprechen (der Fall, dass weniger zugegen sind, ist thermodynamisch nicht diskutierbar), so lange muss der Strom ausschliesslich das Oxydsalz reduzieren; bei Eintritt des Gleichgewichts tritt sprungweise ausschliessliche Abscheidung von Metall ein. Messen wir also die Potentialdifferenz: unangreifbare Elektrode | Elektrolyt bei Konzentrationen, die einem bestimmten Gleichgewichte möglichst benachbart sind, variieren wir also den Gehalt der — überschüssigen — Metalliionen und der Metalloionen derart, dass der Elektrolyt bei fortgesetztem Stromdurchgange alle diese Konzentrationsverhältnisse passieren würde, um schliesslich dieses betreffende Gleichgewicht zu erreichen, und extrapolieren wir die so gefundenen Werte eben für das Gleichgewicht, dem der Elektrolyt zustrebt, so giebt der so erhaltene Wert die E. K. der Abladung der höherwertigen Ionen zu den minderwertigen, wenn diese sich untereinander im Gleichgewichte befinden. Dieser muss — so verlangt es die Theorie — übereinstimmen mit dem Potentiale, welches das betreffende elektrisch neutrale Metall gegen dieselbe Gleichgewichtslösung zeigt. — Es ist immerhin möglich, dass diesbezüglich verwertbare Messungen bereits in der Litteratur vorliegen, doch sind mir keine bekannt. —

Wien, Mai 1901.

Referate.

134. **Untersuchungen über die Lösungen** von G. Wyroubow (Bull. Soc. Chim. 1901, 105—130). Der Verf. ist unzufrieden mit den gegenwärtigen Anschauungen über Lösungen und insbesondere mit der heutigen Auffassung der Übersättigungserscheinungen. Er sucht deren Erklärung in der alten Annahme verschiedener Zustände des gelösten Stoffes innerhalb der Lösung und betrachtet seine Ansicht als bewiesen und die gegenteilige als widerlegt, wenn es ihm gelingt, nachzuweisen, dass ein der Übersättigung fähiger fester Stoff mit verschiedenem Wassergehalt oder in verschiedener Krystallform existieren kann. Dass hierbei die unzweifelhafte Analogie mit den Überkaltungserscheinungen bei Flüssigkeiten und Dämpfen aufgegeben wird, bleibt unbeachtet.

Wichtiger als die ziemlich unbestimmten theoretischen Ansichten des Verf. sind seine gegen die heutigen Auffassungen geltend gemachten Versuche und Beobachtungen. So giebt er an, dass wenn man bei 25° zwei Lösungen von 20% einerseits von gewöhnlichem wasserfreien Glaubersalz, andererseits von einer anderen Form desselben, die beim Erhitzen auf 180° entsteht, herstellt und beide unmittelbar hernach mit Alkohol fällt, die erste gewöhnliches krystallisiertes Glaubersalz, die andere Thenardit giebt. Lässt man beide Lösungen einige Tage stehen, so geben beide Glaubersalz. Hiernach sollten also beide Lösungen gleich nach ihrer Herstellung verschieden sein, obgleich sie dieselben Bestandteile in demselben Verhältnis enthalten und erst langsam gleich werden. Bei Salzlösungen sind derartige Erscheinungen bisher nie nachgewiesen, obwohl man danach gesucht hat, und auch im vorliegenden Falle wäre festzustellen, ob es sich nicht um die in Mitwirkung der sehr verbreiteten Keime des Glaubersalzes handelt.

Ferner erwähnt der Verf. eine Reihe von Fällen, wo verschiedene Formen eines Stoffes nebeneinander und neben ihrer Lösung bestehen können, ohne sich gegenseitig umzuwandeln. Beispiele sind erstens die beiden Formen des Rubidiumdichromats, von denen die eine orange und monoklin, die andere rot und triklin ist. Beide haben nahezu die gleiche Dichte und gleiche Löslichkeit und bestehen neben gesättigter Lösung auch bei wechselnden Temperaturen „unbegrenzt“ lange nebeneinander.

Zustände, bei denen sich kein bestimmtes Gleichgewicht herstellt, sondern die Konzentrationen je nach dem Wege, auf welchem der Zustand erreicht wird, verschieden ausfallen, werden bei den Sulfaten des Cers beschrieben. Wird beispielsweise wasserfreies Salz bei 24° im Thermostaten mit so viel Wasser gelöst, dass sich nach einiger Zeit Krystalle ausscheiden, so zeigen sich diese $8 H_2O$ enthaltend, und die Lösung enthält 10% Salz, während die mit diesem reinen Salze hergestellte gesättigte Lösung bei 24° nur 8·16% Salz enthält. Die Lösung „muss also ein anderes Hydrat enthalten“, und bei der Fällung mit Alkohol erzielt man in der That einen Niederschlag mit 21·4% Wasser statt 20·27%. Andererseits nimmt die Lösung, welche mit dem Oktohydrat gesättigt ist, beim Zusatz des

des Nonohydrats Salz auf und zeigt einen Gehalt von 9·08%, und die erzeugte Lösung ändert ihren Gehalt auch nicht, wenn man sie mit Krystallen des Oktohydrats stehen lässt. Hier wäre der Nachweis erforderlich gewesen, dass es sich um wirkliche Gleichgewichtszustände handelt und nicht um sehr langsam verlaufende Reaktionen.

Ähnliche Erscheinungen werden am Thoriumsulfat beschrieben.

Endlich wird das Kaliumkadmiumsulfat erwähnt, welches zwischen 16 und 38° mit 2, und zwischen 24° und höheren Temperaturen mit $1^1/_2\ H_2O$ anschiesst. Die Löslichkeit beider Hydrate ist nahezu gleich, doch nimmt die des ersten etwas schneller mit steigender Temperatur zu. Zwischen 24 und 38° soll man nach dem Verf. nicht nur beide Salze nebeneinander erhalten, sondern auch unter der gesättigten Lösung beliebig lange aufbewahren können. Auch hier entstehen Lösungen verschiedener Konzentration je nach dem Wege, auf welchem man sie herstellt.

Wiewohl es sich wahrscheinlich in allen diesen Fällen um langsame Reaktionen handelt, verdienen doch diese mit grösster Bestimmtheit aufgestellten Angaben eine sorgfältige Prüfung, da möglicherweise hier Umstände zu Tage kommen können, die den Übergängen mit sehr geringer Energiedifferenz eigen sind und zur Vertiefung der Kenntnisse dieser Verhältnisse beitragen können. *W. O.*

---

135. Ein Beitrag zur Stereochemie des Schwefels: eine optisch aktive Sulfinbase von S. Smiles (Journ. Chem. Soc. 1900, 1174—1179). Es ist dem Verf. gelungen, unabhängig von Pope (Ref. 130), aber auf gleichem Wege, das bromkampfersulfonsaure Salz des Methyläthylphenacylsulfins durch Krystallisation in optisch aktive Bestandteile zu trennen. Das aktive Ion hat eine molekulare Drehung von rund 20°. *W. O.*

---

136. Versuche mit flüssiger Luft von H. Ebert und B. Hoffmann (Sitzungsber. d. Bayr. Akad. **30**, 13 S. 1900). Elektrische Erscheinungen, die beim Experimentieren mit flüssiger Luft auftraten, ergaben bei eingehender Untersuchung, dass ihre Ursache in dem aus der Luftfeuchtigkeit entstandenen Eise liegt. Sehr kaltes Eis macht durch Reibung fast alle Körper, insbesondere Metalle, stark positiv. Es werden verschiedene Versuche beschrieben, welche dieses zeigen, und es wird schliesslich auf die meteorologische Bedeutung der Thatsache hingewiesen. *W. O.*

---

137. Über vollständige Gefrierpunktskurven binärer Metalllegierungen von A. W. Kapp (Diss. Königsberg 66 S. 1901). Es wird zunächst die Beschreibung eines abgeänderten Jollyschen Luftthermometers gegeben, mittels dessen die bei den Versuchen benutzten Thermometer reduziert wurden. Die wesentlichste Einrichtung desselben bestand in der Anbringung eines Ventils zwischen dem Manometerrohr und der Metallkapillare, welche dieses mit dem Luftgefäss verbindet. Dadurch wurde das zufällige Eindringen von Quecksilber, das bei dem sehr kleinen benutzten „schädlichen Raume" des Thermometers zu befürchten war, vermieden.

Die Beobachtungen wurden derart gemacht, dass die Abkühlung der geschützt erkaltenden Lösungen beobachtet und der „obere Schmelzpunkt" aus der plötzlich

verzögerten Erkaltungsgeschwindigkeit ermittelt wurde. Dieser stellt die Temperatur dar, bei welcher die erste Abscheidung des Lösungsmittels erfolgt, also, wenn Überkaltungen vermieden sind, die „Gefriertemperatur“ der Lösung.

Alle untersuchten Gemenge verhielten sich sehr einfach, indem keine Verbindung entstand, und nur die typische Gestalt der zwei nahezu geraden Linien auftrat, die sich in eutektischen Punkten schneiden. Die eutektischen Gemische hatten folgende Zusammensetzung:

0·44 *Sn*	und	0·56 *Bi*
0·43 *Pb*	und	0·57 *Bi*
0·40 *Cd*	und	0·60 *Bi*
0·30 *Cd*	und	0·70 *Sn*
0·34 *Pb*	und	0·66 *Sn*
0·84 *Pb*	und	0·16 *Cd*

Die Zahlen sind Gewichtsprozente; sie weichen zum Teil von Guthries Werten ab. Sie sind synthetisch ermittelt worden, indem man die Legierung aufsuchte, für welche kein doppelter Schmelzpunkt eintrat. *W. O.*

138. Einfluss des Wasserstoffs auf die Schwefelverbindungen des Arsens von H. Pélabon (Bull. Soc. Chim. 1900, 801—811). Lässt man Wasserstoff in geschlossenem Raume auf wachsende Mengen Realgar einwirken, so stellt sich nach Überschreitung einer gewissen Grenze ein von der Menge des Realgars unabhängiger Gleichgewichtszustand ein, der nur noch von der Temperatur abhängt. Er entspricht einer Sättigung des Raumes mit dem Dampfe des Realgars bei der vorhandenen Temperatur. Das abgeschiedene Arsen löst sich im überschüssigen Realgar und ändert dessen Dampfdruck; dieser Einfluss wird aber gering, wenn die Menge des letzteren nicht zu klein ist. Wird ein Überschuss von Arsen zugefügt, so entsteht ein anderes Gleichgewicht, das durch die Anwesenheit von festem Arsen bestimmt ist. Aus den Verhältnissen, bei denen diese Konstanz eintritt, lässt sich annähernd die Zusammensetzung des Arsensulfürs berechnen, das unter diesen Umständen bei einem Überschuss von Arsen entsteht; sie stellt sich zu As_2S_2 heraus.

Aus der Reaktionsgleichung wird in bekannter Weise die Formel für den Einfluss der Konzentrationen der verschiedenen vorhandenen Dämpfe auf das chemische Gleichgewicht entwickelt; wegen der mannigfaltigen Volumverhältnisse hierbei ist ein besonders vielseitiger Fall in Aussicht. Die Diskussion dieser Verhältnisse wird begonnen, doch sind zu einer durchgreifenden Prüfung weitere Versuche erforderlich, mit denen der Verf. beschäftigt ist. *W. O.*

139. Die Natur der Metallammoniakverbindungen in wässeriger Lösung von H. W. Dawson und J. Mc Crae (Journ. Chem. Soc. 1900, 1239—1262). Die Aufgabe dieser ausgedehnten, aber etwas unsystematisch durchgeführten Arbeit ist die Aufhellung des Zustandes ammoniakalischer Metallsalzlösungen, bez. die Ermittelung der in ihnen vorhandenen Komplexe. Als Verfahren diente zweckmässig die Ausschüttelung mit Chloroform, dessen Teilungskoëffizient gegenüber reinem Wasser folgendermassen gefunden wurde:

Temperatur	20°	25°	30°
Koëffizient	26·3	24·9	23·2

Zunächst werden die Ergebnisse einer Anzahl Versuche mitgeteilt, in denen Lösungen von Kupfersulfat, Kupferchlorid, Zinksulfat, Kadmiumjodid mit wechselnden Mengen Ammoniak versetzt wurden. Ferner wurde zu Kupfersulfatlösungen Natriumsulfat in verschiedenen Mengen gesetzt, um einen etwaigen Einfluss der Zurückdrängung der Dissociation des ersteren Salzes zu erkennen. Natriumsulfat verkleinert etwas den Teilungskoëffizienten sowohl in Wasser, wie bei Gegenwart von Kupfersulfat. Calciumchlorid wirkt im umgekehrten Sinne.

Aus den erhaltenen Zahlen werden unter Annahme, dass der Teilungskoëffizient des wirklich vorhandenen Ammoniaks in den Lösungen der gleiche wie in Wasser ist, die vom Metallsalz gebundenen Mengen Ammoniak berechnet. Für Kupfersulfat ergeben sich Zahlen, die von 3·1 Molen Ammoniak auf ein Kupfer bis 4·0 ansteigen, wenn die Konzentration des Ammoniaks zunimmt. Einen ähnlichen Einfluss hat die Gesamtkonzentration bei konstantem Verhältnis zwischen Ammoniak und Kupfer. Die Anwesenheit von Natriumsulfat hat auf den Betrag keinen Einfluss, und die Verf. finden hierin eine Schwierigkeit. Doch dürfte diese durch den Schluss beseitigt werden können, dass der Gleichgewichtskoëffizient für das komplexe Ion annähernd derselbe ist, wie für das nichtdissociierte Salz.

Kupferoxyd braucht viel mehr Ammoniak zur Bildung einer klaren Lösung; in der Flüssigkeit ist aber viel weniger gebunden, denn auf ein Kupfer ist nur 1·15—1·50 gebundenes Ammoniak anwesend, während etwa $20 NH_3$ auf ein Kupfer vorhanden war. Die Verff. erörtern diese Erscheinungen unter der Annahme mehrfacher Dissociation, doch ohne zu bestimmten, zahlenmässigen Schlüssen zu kommen. *W. O.*

---

140. Untersuchungen über die alkylsubstituierten Bernsteinsäuren. III. Die Dissociationskonstanten von W. A. Bone und C. H. G. Sprankling (Journ. Chem. Soc. 1900, 1298—1310). Nachdem die Verff. durch Untersuchung einiger neuer Säuren die Reihe der bekannten Dissociationskonstanten in der Gruppe ergänzt haben, geben sie die nachstehenden Übersichten mit den zugehörigen Folgerungen.

Monosubstituierte Bernsteinsäuren.

Methyl	0·0085
Äthyl	0·0085
Propyl	0·00886
Isopropyl	0·0076
Isobutyl	0·0088
Isoamyl	0·0096

Im allgemeinen nimmt die Konstante mit wachsendem Molargewicht zu, ausser im Falle des Isopropyls, wo eine deutliche Verkleinerung eintritt.

α-α'-dialkylierte Säuren mit einer Methylgruppe.

	trans	cis
Dimethyl	0·0196	0·0123
Methyläthyl	0·0207	0·0201
Methylpropyl	0·0335	0·0271
Methylisopropyl	0·0158	0·066
Methylisobutyl	0·0226	0·056
Methylisoamyl	0·0236	0·0385

In diesem Falle erhöht ein normales Alkyl sowohl die Cis-, wie die Transverbindung; tritt aber ein Isoalkyl ein, so wird die Transverbindung erniedrigt, während die Cisverbindung erhöht wird. Nur bei normalen Alkylen sind die Konstanten der Transverbindungen grösser, als die der Cisverbindungen.

Dreifach alkylierte Bernsteinsäuren.

Trimethyl	0·0320
Dimethyläthyl	0·0566
Dimethylpropyl	0·0600
Dimethylisopropyl	0·0150
Dimethylisobutyl	0·0432
Dimethylisoamyl	0·0616

Hier finden ganz ähnliche Verhältnisse statt. In beiden Reihen ist der erniedrigende Einfluss der Isogruppe um so grösser, je näher die Isostelle am Kern ist.

Symmetrisch substituierte Bernsteinsäuren.

	trans	cis
Dimethyl	0·0196	0·0123
Diäthyl	0·0245	0·0201
Dipropyl	0·0250	0·049
Diisopropyl	0·0108	0·230
Diisobutyl	0·0226	0·056

Wieder wirkt das normale Alkyl erhöhend mit wachsendem Molargewicht. Isoalkyle zeigen wieder eine Erniedrigung in der Trans- und eine Erhöhung in der Cisreihe. *W. O.*

---

141. Eine vereinfachte Methode für die Spektralanalyse der Mineralien von W. N. Hartley und H. Ramage (Journ. Chem. Soc. 1901, 61—71). Schon früher hatte einer der Verff. die Verflüchtigung der Proben in dem Knallgasgebläse auf einer Unterlage von Cyanit vorgeschlagen. Jetzt giebt er an, dass Stücke von Tabakspfeifen häufig anwendbar sind; allgemeiner ist das folgende Verfahren. Das Mineral oder die sonstige Probe wird als Pulver auf ein Stück aschefreies Filtrierpapier gebracht und dies so zu einer Rolle zusammengewickelt, dass die Probe möglichst in der Axe liegt. Diese Rolle wird im Knallgasgebläse langsam verbrannt und das Spektrum mittels eines Quarzapparates photographiert. Nimmt man auf derselben Platte ein Funkenspektrum einer bekannten Legierung auf, so hat man die erforderlichen Vergleichslinien. Um Silikate zu untersuchen, vermischt man sie vorher mit dem dreifachen Gewicht Ammoniumfluorid und dem siebenfachen Schwefelsäure, beide rein. Der Rückstand nach dem Abrauchen des Flüchtigen wird in der angegebenen Weise behandelt.

Die Abhandlung enthält eine Reihe so ausgeführter qualitativer Analysen zur Erläuterung des Verfahrens. *W. O.*

---

142. Einige α-alkylierte Glutar-, Adipin- und Pimelinsäuren von J. W. Mellor (Journ. Chem. Soc. 1901, 126—134). Eigene und ältere Bestimmungen der Dissociationskonstanten ergaben folgende Übersichtstabelle:

	Bernsteinsäure	Glutarsäure	Adipinsäure	Pimelinsäure
Säure	0·0068	0·0047	0·0037	0·0035
α-Methyl	0·0085	0·0054	0·0041	0·0031
α-Äthyl	0·0086	0·0056	0·00415	
α-Propyl	0·0089	0·0059	0·00423	
α-Isopropyl	0·0075	0·0055		
α-Isobutyl	0·0088			
α-Allyl	0·0109			
α-Benzol	0·0091			

Die Alkyle wirken stärker mit steigendem Gewicht; bei Bernsteinsäure ist die Wirkung eine starke Erhöhung, bei Glutar- und Adipinsäure wird diese zunehmend kleiner, und bei Pimelinsäure geht sie in eine mit dem Gewichte zunehmende Erniedrigung über. *W. O.*

---

143. Die Inversion der optisch aktiven *ac*-Tetrahydro-β-naphtylamine von W. J. Pope und A. W. Harvey (Journ. Chem. Soc. 1901, 74—87). Auf Zusatz von *d*-Bromkampfersulfonsäure (in Gestalt ihres Ammoniaksalzes) zu dem salzsauren Salz der Base findet fast quantitativ die Fällung des Salzes der *d*-Base statt, während die *l*-Base in der Lösung bleibt. Wird indessen die Base durch Soda in wässeriger Lösung ausgeschieden und in das Chlorhydrid verwandelt, so erhält man nicht die reine *d*-Base, sondern ein Gemenge von ihr und der racemischen Verbindung. Ebenso verhält sich die *l*-Base. Diese teilweise Racemisierung scheint während der Zersetzung mit Soda stattzufinden, denn die Behandlung mit Schwefelsäure unter Abdampfen zur Überführung in das Sulfat ändert die Drehung nicht.

Die Verff. erörtern die Möglichkeiten, durch welche diese Racemisierung stattfinden könne, ohne zu einem bestimmten Schlusse zu gelangen. Dem Ref. erscheint die Frage der Untersuchung wert, ob eine etwas längere Behandlung der aktiven Basen mit Soda nicht eine vollständige Racemisierung bewirken wird. Es scheint hier die racemische Form den aktiven gegenüber bei weitem die beständigere zu sein, und das in der Sodalösung anwesende Hydroxylion wirkt möglicherweise beschleunigend auf die Erreichung des Gleichgewichts, d. h. der racemischen Form. Hierfür spricht, dass in verschiedenen Versuchen der Betrag der Racemisierung verschieden war. *W. O.*

---

144. Ammoniumbromid und das Atomgewicht des Stickstoffs von A. Scott (Journ. Chem. Soc. 1901, 147—155). Reines Ammoniumbromid, das im Gegensatz zu den Angaben von Stas beim Sublimieren weiss blieb, und reines Silber, das aus dem gereinigten Nitrat durch Reduktion mit einem Gemisch von Ammoniumacetat und -formiat erhalten worden war, geben ein gegenseitiges Verhältnis, welches nicht mit dem von Stas angegebenen übereinstimmt. Setzt man $Ag = 107·93$, so wurde $NH_4Br = 97·995$ im Mittel verschiedener Versuche, in denen die Umstände möglichst geändert wurden, gefunden, während Stas 98·032 giebt. Ein ähnlicher Unterschied ergab sich für Ammoniumchlorid, nämlich 53·516 gegen 53·532 bei Stas. Der Unterschied muss beim Stickstoff oder Wasserstoff liegen, denn das Verhältnis Brom : Silber stimmte vollständig mit den Angaben von Stas. Der Verf. verschiebt eine weitere Erörterung dieser Ergebnisse bis auf die Anstellung neuer Versuche. *W. O.*

---

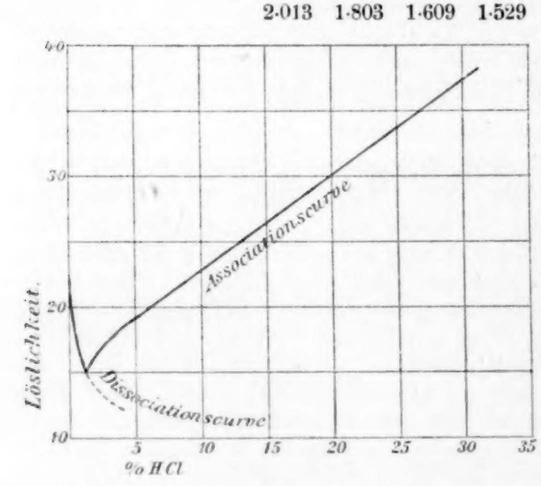
145. Der Einfluss der Lösungsmittel auf die Drehung optisch aktiver Verbindungen. I. Der Einfluss von Wasser, Methyl-,Äthyl-, *n*-Propylalkohol und von Glycerin auf die Drehung des Äthyltartrats von T. S. Patterson (Journ. Chem. Soc. 1901, 167—216). Ein Auszug aus dem reichen Zahlenmaterial der sehr ausgedehnten und eingehenden Untersuchung kann hier nicht gegeben werden. Bei der Erörterung des Zusammenhanges zwischen den Eigenschaften der verschiedenen Lösungsmittel und dem Betrage ihres Einflusses auf die Drehung gelangt in dem gegebenen Lösungsmittel der Verf. zu einer Beziehung zwischen dem „Lösungsvolum“ des aktiven Stoffes und seinem Einflusse auf die Drehung, doch bedarf diese Vermutung noch weiterer Bestätigung. *W. O.*

---

146. Die Vereinigung des Wasserstoffs mit Chlor, I—III von W. Mellor (Journ. Chem. Soc. 1901, 216—238). Die Abhandlung soll den Anfang einer ausgedehnten Untersuchung über die Einzelheiten der Chlorwasserstoffbildung sein. Von den vorliegenden drei Teilen enthält der erste nach einer geschichtlichen Einleitung Untersuchungen über die Elektrolyse der konzentrierten Salzsäure, deren Hauptergebnis ist, dass es auf keine Weise gelingt, die Bildung von Sauerstoff neben Chlor zu verhindern. Ob gleichzeitig Chlorsauerstoffverbindungen entstehen, liess sich nicht völlig entscheiden, doch sind deutliche Anzeichen dafür vorhanden.

Der zweite Teil beschäftigt sich mit der Löslichkeit des Chlors in wässeriger Salzsäure. Es ergiebt sich, dass durch Zusatz von Chlorwasserstoff die Löslichkeit des Chlors in Wasser erst abnimmt und dann sehr schnell wieder ansteigt. Bei 21° wurden folgende Werte für die „Löslichkeit“ des Gases oder das Konzentrationsverhältnis in der flüssigen und gasförmigen Phase gefunden:

% *HCl* in der Lösung	31·34	28·21	25·07	21·94	18·80	15·67	12·536	94·02
Löslichkeit	3·822	3·586	3·368	3·131	2·912	2·704	2·447	2·268
	6·268	3·134	1·567	1·254	0·9402	0·6248	0·3134	0·0
	2·013	1·803	1·609	1·529	1·501	1·561	1·670	2·280



Diese Zahlen werden zu der beistehenden Kurve vereinigt, in welcher sich zwei Linien schneiden sollen, eine „Dissociationslinie“ und eine „Associationslinie“. Die erste rührt von dem Einflusse her, den nach der Entdeckung von Jakowkin (**29,** 613) das Chlorion auf die Hydrolyse des gelösten Chlors zu Chlorwasserstoff und unterchloriger Säure hat, die andere wird in sehr wahrscheinlicher Weise auf die Bildung einer Trichlorwasserstoffsäure, bez. eines Trichlorions Cl_3' zurückgeführt. Soweit ist alles in Ordnung; nur scheint es dem Ref. unzulässig, die Linien

sich durchschneiden zu lassen, wie dies etwa die Lösungslinien zweier heteromorpher Formen eines festen Stoffes thun. Die beiden Phasen, das Chlorgas und die Lösung erleiden bei dem fraglichen Gehalt keine plötzliche Zustandsänderung; also kann auch die entsprechende Gleichgewichtskurve keinen Knick haben. Man kann also nur eine schnelle Wendung, nicht aber einen Winkel an der Stelle erwarten, und wenn der Verf. durch eine Anzahl eng aneinander liegender Messungen die Stelle genau abtasten wollte, so würde er sicherlich einen stetigen Verlauf finden. Unter allen Umständen erscheint die hypothetische Verlängerung der „Dissociationskurve" aus theoretischen Gründen unzulässig.

Während für die Existenz von Cl_3' in der Lösung mancherlei Gründe sprechen, konnte durch Vermischung von Chlorgas mit Chlorwasserstoffgas keine irgendwie erhebliche Volumverminderung beobachtet werden.

Die dritte Abteilung der Arbeit enthält die thermodynamische Skizze der Verhältnisse der Lösungen von Chlor in Salzsäure, die in den Wunsch ausgeht, es möchten endlich die Gesetze konzentrierterer Lösungen gefunden werden.

W. O.

---

147. Über die Natur der Polyjodide und deren Dissociation in wässeriger Lösung von H. M. Dawson (Journ. Chem. Soc. 1901, 238—247). Die Arbeit enthält im wesentlichen eine Bestätigung der älteren Untersuchungen von Le Blanc und Noyes, Jakowkin, Noyes und Seidensticker (**6**, 385; **20**, 19; **27**, 357). Es wird eine vollständigere Gleichung des Gleichgewichts entwickelt, doch ergiebt sich, dass Jakowkins vereinfachte Formel ausreicht. Aus Versuchen mit Jodwasserstoffsäure, die denen mit Jodkalium vollkommen parallel laufen, ist zu schliessen, dass die Trijodwasserstoffsäure HJ_3 ebenso weitgehend elektrolytisch dissociiert ist, wie die Jodwasserstoffsäure, nur ist die Wanderungsgeschwindigkeit des Trijodions geringer, als die des Jodions. Durch Steigerung der Temperatur nimmt der Zerfall der Trijodions in Jodion und freies Jod zu, um rund 25% zwischen 13·5 und 25°. *W. O.*

---

148. Bemerkung über den Gebrauch des Pyridins für Molekulargewichtsbestimmungen nach dem ebullioskopischen Verfahren von W. Rose Innes (Journ. Chem. Soc. 1901, 261—266). Da Pyridin für sehr viele Stoffe ein ausgezeichnetes Lösungsmittel ist, wurde es auf seine Brauchbarkeit für Siedepunktsmessungen untersucht. Es ergab sich, dass es mehrere Stunden braucht, bis es einen konstanten Siedepunkt angenommen hat; dann aber kann man befriedigende Bestimmungen machen. Die Konstante ist gleich 29·5 im Mittel durch Messung bekannter Stoffe gefunden worden; aus der Verdampfungswärme berechnet sie sich in gleicher Grösse. Besondere Versuche zeigten, dass eine Neigung zur Bildung von komplexen Molekeln bei Hydroxylverbindungen, insbesondere organischen Säuren nicht vorhanden ist.

Der Verf. hat nicht versäumt zu erwähnen, dass schon vor ihm andere mit Pyridin in dieser Richtung gearbeitet haben. *W. O.*

---

149. Einwirkung des Wasserstoffs auf Einfachschwefelwismut von H. Pélabon (Bull. Soc. Chim. 1901, 149—153). Werden bei 610° wachsende Mengen Schwefelwismut mit Wasserstoff erhitzt, so stellte sich bei etwas erheblicheren Mengen

des festen Stoffes ein konstantes Gleichgewicht her, indem 0·81 des Gases aus Schwefelwasserstoff besteht. Wird aber umgekehrt Schwefelwasserstoff mit Wismut erhitzt, so findet sich um so weniger Schwefelwasserstoff in dem Gase, je mehr Wismut genommen war. Setzt man gleichzeitig Schwefelwismut zu, so wächst der Anteil Schwefelwasserstoff bis nahe zum früheren Werte.

Bei tieferen Temperaturen kann man durch die Einwirkung des Metalls auf Schwefelwasserstoff kein Gleichgewicht erhalten, wegen der mechanischen Behinderung; umgekehrt geht aber die Herstellung des Gleichgewichts vor sich. Ausserdem haben sich noch andere Widersprüche gegen die Theorie ergeben, deren Aufklärung der Verf. durch weitere Untersuchungen zu bringen hofft. *W. O.*

---

150. **Untersuchungen über die Existenz eines durch die Bewegung elektrisierter Körper hervorgerufenen magnetischen Feldes** von V. Cremieu (Compt. rend. **130**, 1544—1549. 1900). Während die älteren Versuche von Rowland die aus der Maxwellschen Theorie folgende Forderung von der magnetischen Wirkung bewegter elektrischer Massen bestätigt hatten, konnte der Verf. mit verfeinerten Hilfsmitteln und unter mehrfacher Abänderung der Versuchsumstände keine derartige Wirkung erhalten. Da die Untersuchung auf Anregung und unter den Augen von G. Lippmann ausgeführt worden ist, muss dies negative Ergebnis als sehr bemerkenswert angesehen werden. Die berechneten Ablenkungen betrugen rund 20—50 Skalenteile; beobachtet wurden nur unregelmässige Nullpunktsschwankungen, deren Betrag im Maximum 4 Striche war, und deren Sinn sich unabhängig von der Richtung der Drehung zeigte. *W. O.*

---

151. **Über die Bedingungen der Beständigkeit des optischen Drehvermögens** von J. A. Le Bel (Compt. rend. **130**, 1552—1555. 1900). Während es ausser Zweifel steht, dass Stoffe, die Drehvermögen besitzen, ein asymmetrisches Kohlenstoffatom oder ein anderes asymmetrisches Atom (Stickstoff, Zinn) enthalten, giebt es eine Anzahl Verbindungen, die trotz asymmetrischer Struktur nicht drehen, sondern immer nur inaktiv (racemisch) auftreten. Dies darf, wie namentlich von Walden gezeigt worden ist, auf „Autoracemisierung" zurückgeführt werden, und der Verf. fragt sich, welche Umstände erfüllt sein müssen, damit eine solche nicht stattfindet. Er findet diese Bedingung darin, dass sich die Radikale in der Molekel gegenseitig berühren und sich gewissermassen ineinander verschränken; dann können sie ihre Plätze nicht tauschen. Er findet in den Thatsachen eine Bestätigung für diese Ansicht, indem namentlich die Verbindungen mit zusammengesetzteren oder kohlenstoffreicheren Radikalen haltbar sind, und giebt einige Beispiele dafür.

(Die angemessenere Auffassung scheint dem Ref. die zu sein, dass in jedem flüssigen aktiven Stoffe eine Autoracemisierung stattfindet, die nur meist so langsam verläuft, dass sie nicht zur Beobachtung gelangt. Dass im allgemeinen die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Molargewicht abnimmt, ist eine allgemein bekannte Thatsache, und es bedarf daher des mechanischen Bildes nicht, um die fraglichen Erscheinungen als gesetzmässig zu begreifen.) *W. O.*

---

152. Über die Dihydroxylate von de Forcrand (Compt. rend. **130**, 1555—1558. 1900). Auf die Lösungen verschiedener Basen liess man Wasserstoffperoxyd einwirken; dann fanden die nachstehenden Wärmetönungen statt:

$2 NaOH$ mit:

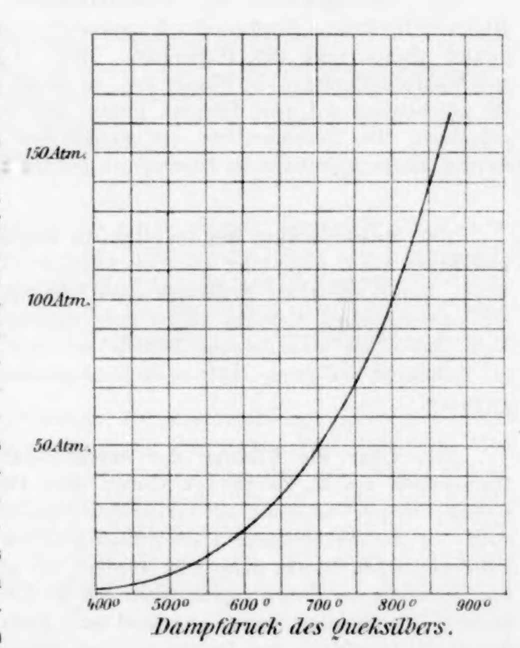
$^2/_3$	1	2	3	4	$6 H_2O_2$ gaben
38·9	58·2	107	116	122	127 K.

$2 KOH$ gaben mit 1, 2, $3 H_2O_2$ 61, 106, 111 K. Mit Lithion wurden unter gleichen Verhältnissen 65, 104, 104 K. beobachtet. Ammoniak gab mit 1 und $2 H_2O_2$ 6 und 11 K., Monomethylamin in gleichen Verhältnissen gab 26 und 40 K. Anilin gab keine Reaktion.

Die Zahlen entsprechen den Wärmetönungen, wie sie das Brenzkatechin aufweist. (Die schwachen Basen Ammoniak, Methylamin und Anilin verhalten sich ganz ihrem Dissociationsgrade gemäss und zeigen die weitgehende Hydrolyse der hier entstehenden Verbindungen.) *W. O.*

---

153. Untersuchungen über den Druck der gesättigten Dämpfe des Quecksilbers von L. Cailletet, Colardeau und Rivière (Compt. rend. **130**, 1585—1591. 1900). Für Messungen bis fast 900° diente ein Apparat aus Eisen, in welchem Dampf neben Flüssigkeit erzeugt wurde, und der mit Druckpumpe und einem Manometer mittels einer eisernen Kapillare in Verbindung stand. Durch Erhitzen wurden in dem ersten Teile Quecksilberdampf gebildet; durch Bewegung des Schraubenstempels der Druckpumpe konnte festgestellt werden, dass bei konstanter Temperatur der Druck unabhängig vom Volum war, dass es sich also um einen wirklichen Dampfdruck handelte. Für niedrigere Temperaturen diente ein ähnlicher, aus Glas gefertigter Apparat; beide gaben übereinstimmende Zahlen, die auch mit denen von Regnault guten Anschluss aufwiesen.



Dampfdruck des Quecksilbers.

Höhere Temperaturen konnten nicht erreicht werden, da das Eisen in der Nähe von 900° vom Quecksilber durchdrungen wird, auch wenn man es innen emailliert. Die nachstehende Figur lässt die gefundenen Werte ablesen.

Der kritische Punkt wurde nicht erreicht. *W. O.*

---

154. Über die Winkelpunkte der Lösungslinien von H. Le Chatelier (Compt. rend. **130**, 1606—1608. 1900). Es giebt zwei Arten solcher Punkte: Knicke, wo sich die feste Phase in eine andere Form (anderes Hydrat) verwandelt, und eutektische Punkte. Für den ersteren Fall ist bekannt, dass die trigonometrischen Tangenten der beiden Lösungslinien sich verhalten wie die beiden Lösungswärmen. Für den zweiten Fall betrachtet der Verf. einen einfachen Kreislauf und gewinnt aus ihm die Formel: $L_1 s_1 : L_2 s_2 = ds_1/dT : ds_2/dT$, in Worten: beim eutektischen Punkt verhalten sich die trigonometrischen Tangenten der beiden Lösungslinien wie die Lösungswärmen solcher Mengen der beiden Stoffe, wie sie in dem eutektischen Gemisch anwesend sind. Mit L sind die Lösungswärmen, mit s die Konzentrationen im eutektischen Punkte bezeichnet.

Durch die Anwendung der Formel für die Lösungslinie ($i\,ds/s = 500\,L\,dT/T^2$) auf die obenstehende Gleichung folgt weiter, dass im eutektischen Punkte die i-Werte beider Bestandteile gleich sein müssen. *W. O.*

---

155. Lösungswärme des Wasserstoffperoxyds. Thermischer Wert der Hydroxylfunktion. Einfluss des Wasserstoffs und des Kohlenstoffs von de Forcrand (Compt. rend. **130**, 1620—1622. 1900). Löst man konzentrierte Lösungen von Wasserstoffperoxyd in Wasser auf, so erhält man Werte der Lösungswärme, die anscheinend auf zwei Geraden liegen, welche sich im Punkte $H_2O_2 + H_2O$ schneiden. Die Lösungswärme des wasserfreien Peroxyds ist + 4·6 K. Hieran werden einige hypothetische Rechnungen geknüpft. *W. O.*

---

156. Wasserstoffung des Acetylens in Gegenwart von reduziertem Kobalt und Eisen von P. Sabatier und J. B. Senderens (Compt. rend. **130**, 1628—1630. 1900). Durch schwaches Erwärmen eines Gemenges von Acetylen und Wasserstoff mit pulverförmigen Metallen erhält man wasserstoffreichere Verbindungen. Die Verff. haben die verschiedenen Metalle auf ihre katalytischen Wirkungen hierbei untersucht und grosse, aber noch nicht gesetzmässig zu fassende Unterschiede gefunden. *W. O.*

---

157. Über die Bildung der Salpetersäure bei der Verbrennung des Wasserstoffs von M. Berthelot (Compt. rend. **130**, 1662—1677. 1900). Die aus eudiometrischen Versuchen seit langer Zeit bekannte Bildung der Oxyde des Stickstoffs bei der Verbrennung stickstoffhaltigen Knallgases ist eingehender in der kalorimetrischen Bombe untersucht worden. Es ergab sich, dass diese Oxydation des Stickstoffs nur eintritt, wenn Sauerstoff im Überschusse über den zur Wasserbildung erforderlichen Betrag anwesend ist. Alsdann nimmt die Menge des oxydierten Stickstoffs mit dem Drucke und dem Überschusse der Bestandteile zu, mit sinkender Temperatur aber ab. Dies entspricht dem, was man für die Bildung einer endothermen Verbindung wie Stickoxyd oder Stickstoffperoxyd, die hier primär entsteht, erwarten kann. Der Verf. hält indessen dafür, dass wegen der Temperaturverschiedenheiten an den verschiedenen Stellen der Bombe elektrische Ströme im erhitzten Gase entstehen, auf welche die Bildung jener Oxyde zurückzuführen sei; er erachtet anscheinend die unmittelbare Entstehung einer endothermen Verbindung aus den Elementen für unwahrscheinlich oder unmöglich. *W. O.*

---

158. Die Ausdehnung des geschmolzenen Quarzes von H. Le Chatelier (Compt. rend. **130**, 1703—1705. 1900). Geschmolzen gewesenes und amorph erstarrtes Siliciumdioxyd hat von allen bekannten festen Stoffen die kleinste Wärmeausdehnung; der Koëffizient beträgt 0·0000007 zwischen Zimmertemperatur und 942°. Durch Schmelzen mit 0·1 Thonerde und 0·2 Lithion erhält man eine Masse, die bei 1200° bereits sintert und eine nur wenig grössere Ausdehnung hat; doch waren die bisher erlangten Ergebnisse noch unregelmässig. *W. O.*

---

159. Untersuchung der Viskosität des Schwefels bei Temperaturen, die oberhalb der Temperatur maximaler Viskosität liegen von C. Malus (Compt. rend. **130**, 1708—1710. 1900). Es handelt sich in dieser Notiz nicht um die innere Reibung des flüssigen Schwefels, sondern um die Erstarrungsgeschwindigkeit des überkalteten. Die Versuche schliessen sich an die bekannten Arbeiten von Gernez an und bieten keine einfachen Ergebnisse. *W. O.*

---

160. Über zwei bemerkenswerte Gruppen von geometrischen Orten von E. Mathias (Compt. rend. **130**, 1748—1750. 1900). Der Aufsatz behandelt geometrische Eigenschaften der *p-v*-Linien von gesättigten Dämpfen neben Flüssigkeit; die Einzelheiten müssen nachgesehen werden. Hierzu macht Amagat (Compt. rend. **131**, 91—92) einige Bemerkungen. *W. O.*

---

161. Über die Durchlässigkeit der geschmolzenen Kieselerde für Wasserstoff von P. Villard (Compt. rend. **130**, 1752—1753. 1900). Die geschmolzene Kieselerde ist für Wasserstoff durchlässig, wenn die Temperatur um 1000° liegt, doch ist die Durchlässigkeit geringer, als die des Platins. Die Thatsache mahnt zur Vorsicht in der Anwendung des Wasserstoffs zu Gasthermometern aus Porzellan bei hoher Temperatur. *W. O.*

---

162. Über die Unempfindlichkeit der geschmolzenen Kieselerde gegen plötzliche Temperaturänderungen von M. Dufour (Compt. rend. **130**, 1753—1754. 1900). Der Verf. hat bei seinen Versuchen zur Herstellung von Röhren und anderen Gegenständen aus geschmolzener Kieselerde bemerkt, dass auch bei der schlechtesten und nachlässigsten Arbeit die Gegenstände nicht springen, und dass sie ohne Vorsicht beliebig erhitzt werden können. Er führt diese Erfahrungen nun auf die von Le Chatelier (Ref. 158) gefundene sehr kleine Wärmeausdehnung des Stoffes zurück. *W. O.*

---

163. Über die Acidität der Alkohole von de Forcrand (Compt. rend. **130**, 1758—1760. 1900). Stöchiometrische Rechnungen über die Neutralisationswärmen der Alkohole ohne allgemeineres Interesse. *W. O.*

---

164. Über die Entwickelung und Fortpflanzung der Explosionswelle von H. Le Chatelier (Compt. rend. **130**, 1755—1758. 1900). Knallgas aus Acetylen und Sauerstoff, durch einen elektrischen Funken entzündet, zeigt alsbald eine sehr schnelle Fortsetzung der Verbrennung, die von einigen Hundert m bis auf etwa

1000 m in der Sekunde steigt; dann setzt plötzlich die noch schnellere Explosionswelle ein. Ähnlich verhalten sich Gemenge von Acetylen mit Stickstoffoxydul und Stickstoffoxyd. Kohlenoxydknallgas nimmt mit dem elektrischen Funken nur sehr kleine Geschwindigkeiten, um 30 m an. Mit einer Chloratpille erzielt man Geschwindigkeiten bis zu 1300 m, doch sind sie noch veränderlich und stellen nicht die eigentliche Explosionswelle dar.

Beim Acetylenknallgas ist das Auftreten der Explosionswelle in der photographischen Aufnahme auf bewegter Platte dadurch gekennzeichnet, dass an dieser einen Stelle die Gasmasse plötzlich dunkel wird infolge der dort eintretenden Entspannung, die nicht kompensiert ist. Die folgenden Gasmassen bleiben leuchtend, da sie unmittelbar vor der Explosion durch die Welle komprimiert waren, also so viel mechanische Energie aufgenommen hatten, als sie hernach abgeben.

Die Geschwindigkeit der Explosionswelle hat ein Maximum von 2920 m für $C_2H_2 + O_2$: vermehrt man das eine oder andere Gas, so geht sie hernach auf 2160, bez. 1850 m herunter. Mit Stickstoffoxyd und Stickstoffoxydul werden ähnliche Werte beobachtet. Kohlenoxydknallgas hat 1900 m. Bei diesem entsteht die Welle nicht freiwillig, sondern durch eine Zündpille, z. B. von 0·05 g Knallquecksilber; daher ist sie sehr geneigt, auszulöschen. Nimmt man die Zündpille zu gross, so ist die Kompressionswelle zu schnell, die Explosionswelle kann nicht folgen und löscht aus. *W. O.*

---

165. Wasserstoffung des Äthylens in Gegenwart verschiedener reduzierter Metalle von P. Sabatier und J. Senderens (Compt. rend. **130**, 1761—1764. 1900). Äthylen verbindet sich unter dem Einflusse schwach erwärmter feinzerteilter Metalle sehr leicht mit Wasserstoff und bildet Äthan. Die Einzelheiten müssen nachgesehen werden (vergl. Ref. 156). *W. O.*

---

166. Über die proteolytische Diastase des Malzes von A. Fernbach und L. Hubert (Compt. rend. **130**, 1783—1785. 1900). Es wurde durch verschiedene überzeugende Versuche nachgewiesen, dass bei der Keimung der Gerste ein proteolytisches Enzym entsteht, welches ziemlich hohen Temperaturen widersteht und je nach der Temperatur verschiedenartig auf Eiweissstoffe wirkt: bei niedriger Temperatur werden verhältnismässig mehr Amidverbindungen abgespalten, während bei höheren Temperaturen Peptone überwiegen. *W. O*

---

167. Über die Fortpflanzung von Kompressionswellen in heissen Gasen von H. Le Chatelier (Compt. rend. **131**, 30—33. 1900). Es werden verschiedene Erscheinungen beschrieben, welche durch die Kompressionswellen hervorgebracht werden, welche in explodierenden Gasen entstehen. *W. O.*

---

168. Versuch einer allgemeinen Theorie der Acidität von de Forcrand (Compt. rend. **131**, 36—40. 1900). Vergl. Ref. 163. *W. O.*

---

169. Wasserstoffung des Acetylens und Äthylens durch Platinschwarz von P. Sabatier und J. B. Senderens (Compt. rend. **131**, 40—42. 1900). Platinschwarz, insbesondere durch Zink aus salzsaurer Lösung niedergeschlagenes, be-

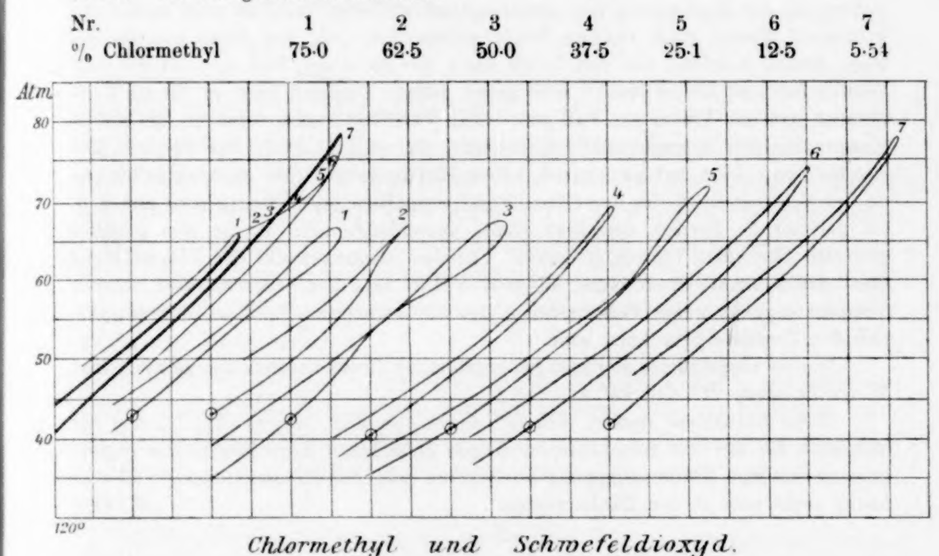
wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur die Verbindung von Wasserstoff mit Äthylen und Acetylen, doch hört die Wirksamkeit bald auf. Platinschwamm wird erst um 180° wirksam, bewerkstelligt dann aber eine recht vollständige Verbindung.

W. O.

---

170. Über die Verflüssigung von Gasgemengen, Chlormethyl und Schwefeldioxyd von F. Caubert (Compt. rend. **131**, 108—109. 1900). Die Ergebnisse der Versuche sind in *p*-*T*-Linien in der beistehenden Figur dargestellt. Links befindet sich die Zeichnung der beiden Dampfdrucklinien der einfachen Stoffe nebst der kritischen Linie; erstere sind stark ausgezogen. Die Grenzlinien einer Anzahl Gemische sind daneben gezeichnet; da sie bei ungeänderter Temperaturzählung zu sehr übereinander gefallen wären, sind sie um je zwei Teile nach rechts verschoben worden; die Ordinate, welche der Temperatur 120° entspricht, ist auf jeder dieser Linien bezeichnet. Die Ziffern entsprechen denen auf der kritischen Kurve. Die Mengenverhältnisse sind:

Nr.	1	2	3	4	5	6	7
% Chlormethyl	75·0	62·5	50·0	37·5	25·1	12·5	5·54



Chlormethyl und Schwefeldioxyd.

Man findet unter den Kurven die verschiedenen von der Theorie vorausgesehenen Typen vertreten.

W. O.

---

171. Bemerkung über die Strahlung des Uraniums von H. Becquerel (Compt. rend. **130**, 1583—1585. 1900). Die Strahlung der radioaktiven Stoffe enthält sowohl Strahlen, die durch den Magnet ablenkbar sind, wie solche, die es nicht sind. Der Verf. stellt sich die Aufgabe, bei den schwachen Strahlen des Urans zu ermitteln, ob beide Arten vorhanden sind. Die Versuche sind bejahend ausgefallen. Auch nachdem nach den Angaben von Debierne in der Lösung des käuflichen Uranylchlorids ein kleiner Niederschlag von Baryumsulfat (der die aktive Substanz mitnimmt) hergestellt worden war, blieb das Uran aktiv und enthielt ablenkbare Strahlen, während das „Polonium" nicht ablenkbare Strahlen aussendet.

Somit enthält das käufliche Uranylchlorid einen stärker aktiven Stoff, den man mit Baryumsulfat absondern kann; das gereinigte Chlorid bleibt aber aktiv, wenn auch mit verminderter Stärke, und der Verf. glaubt daher an eine eigene Strahlung des Urans. Dies bestätigt sich auch daraus, dass zwei Proben von Urannitrat, von denen die eine vielfach umkrystallisiert worden war, sich identisch verhielten.

In einer späteren Mitteilung (Compt. rend. **131**, 137—138. 1900) werden indessen diese Resultate zum Teil zurückgenommen, da sich bei der folgeweisen Behandlung der Uranlösung durch Erzeugung eines Baryumsulfatniederschlages Unregelmässigkeiten ergaben, welche den Schluss auf eine spezifische Strahlung des Urans, unabhängig von aktiven Beimischungen, unsicher machen. *W. O.*

---

172. **Über das Gesetz der entsprechenden Zustände** von D. Berthelot (Compt. rend. **131**, 175—178. 1900). Da das Gesetz der entsprechenden Zustände in seiner einfachen Gestalt sicher nicht allgemein gültig ist, so kann gefragt werden, ob zur Bestimmung der „entsprechenden" Veränderlichen nicht ausser den kritischen Werten noch untere Werte erforderlich sind, von denen aus die Beträge gezählt werden. Für den Druck kann dies nicht der Fall sein, da die Gasgesetze für sehr kleine Drucke sehr genau gelten. Dagegen kann es für die Temperatur und das Volum der Fall sein. Der Verf. hat zuerst versucht, als untere Temperatur den Schmelzpunkt einzuführen, da er das „Ende des flüssigen Zustandes" ist. Doch hat er hiermit keinen Erfolg gehabt (wie auch natürlich ist, da der Schmelzpunkt von der festen Form wesentlich mitbestimmt wird und z. B. für polymorphe Formen desselben Stoffes verschieden ist). Er ist also genötigt gewesen, hier einen Umweg zu gehen. Für den Ausgangspunkt der Volumzählung dient das minimale Grenzvolum, mit dessen Hilfe man den vergleichbaren unteren Temperaturpunkt unter Voraussetzung des so erweiterten Gesetzes der entsprechenden Zustände berechnen kann.

Die so ausgeführten Rechnungen ergeben für diesen unteren Temperaturpunkt Werte zwischen 21° und 72° A.

Diese Ergebnisse decken sich mit denen von Kir. Meyer (**32**, 1), und der Vergleich der auf den verschiedenen Wegen gefundenen Korrektionswerte ergiebt eine vollständige Übereinstimmung im Zeichen und der Grössenordnung und eine häufig recht gute in den Zahlenwerten. *W. O.*

---

173. **Wirkung des reduzierten Nickels auf Acetylen** von P. Sabatier und J. B. Senderens (Compt. rend. **131**, 187—189. 1900). Bei dieser Einwirkung treten drei Reaktionen neben- und nacheinander auf. Erstens eine Zerstörung des Acetylens unter Bildung von Kohle und Wasserstoff. Zweitens eine Wasserstoffung des Acetylens auf Kosten des entstandenen Wasserstoffs. Drittens eine kondensierende Wirkung des durch den abgeschiedenen Kohlenstoff verdünnten Nickels unter Bildung von Benzol und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen.

W. O.

Untersuchungen über Normalelemente, insbesondere über das Westonsche Kadmiumelement[1]).

Von

W. Jaeger und **St. Lindeck.**

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Einleitung.

Die genaue Kenntnis der Eigenschaften der zur Zeit hauptsächlich in Betracht kommenden Normalelemente (Clarksche und Westonsche Elemente) ist besonders für die Reichsanstalt von grundlegender Bedeutung, da hier alle genaueren Strom- und Spannungsmessungen nach der Kompensationsmethode unter Benutzung von Normalelementen ausgeführt werden. Das Normalelement ersetzt also die gesetzlich durch das Silbervoltameter festgelegte Einheit der Stromstärke als praktisches Normal nicht nur bei der Prüfung eingesandter Normalelemente und der Aichung von Strom- und Spannungsmessern u. s. w., sondern auch auf anderen Gebieten (photometrische, thermoelektrische und elektrochemische Messungen).

Durch die früheren umfangreichen Untersuchungen der Reichsanstalt war bereits der Beweis geliefert worden, dass die Konstanz und die Reproduzierbarkeit sowohl des Clarkschen Zinksulfatelements, wie des Westonschen Kadmiumsulfatelements weitgehenden Anforderungen genügen.

Nach Abschluss dieser Untersuchungen war es geboten, unter Benutzung aller bisher gesammelten Erfahrungen eine grössere Zahl von Elementen sorgfältig herzustellen, die, analog wie die Drahtwiderstände für die Widerstandseinheit, durch ihren Mittelwert das praktische Normal für die elektromotorische Kraft darstellen.

Die Unveränderlichkeit der thatsächlich allen Messungen zu Grunde liegenden Widerstandseinheit wird bekanntlich in der Reichsanstalt dadurch gesichert, dass die Manganin-Drahtnormale von Abteil. I und II

[1]) Auszug aus einer in der Zeitschr. f. Instrumentenkunde **21,** 33 u. 65 (1901) und Drudes Ann. **5,** 1 (1901) erschienenen Abhandlung, auf die namentlich wegen des dort ausführlich mitgeteilten Beobachtungsmaterials verwiesen wird.

alljährlich untereinander verglichen werden; da diese Drahtnormalen verschiedenes Alter besitzen und in verschiedener Weise benutzt werden, so bietet deren relative Übereinstimmung schon eine grosse Gewähr dafür, dass auch der absolute Betrag ihres Mittels sich nicht geändert hat. Von Zeit zu Zeit vorgenommene Vergleichungen mit den Quecksilbernormalrohren haben diese Schlussfolgerung bis jetzt stets als gerechtfertigt erwiesen.

In analoger Weise wird in der Reichsanstalt die Einheit der elektromotorischen Kraft gewährleistet. Die Herstellung einer grösseren Zahl von Normalelementen, und zwar sowohl von Clark- wie Kadmiumelementen, wird in längeren Zwischenräumen wiederholt, um dadurch einen Stamm von Elementen verschiedenen Alters zu gewinnen. Eine möglichst genaue Vergleichung dieser Elemente untereinander und die Bestimmung des Verhältnisses der beiden Sorten von Elementen nach der Kompensationsmethode bietet dann, wenn innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler stets dieselben Werte erhalten werden, eine ausreichende Gewähr für die Unveränderlichkeit der durch sie repräsentierten Spannungseinheit. Diese Sicherheit kann noch dadurch erhöht werden, dass in längeren Zeiträumen die beiden Sorten von Elementen direkt an das Silbervoltameter angeschlossen werden, wobei allerdings berücksichtigt werden muss, dass die mit dem Silbervoltameter erreichte Genauigkeit wesentlich zurückbleibt hinter den relativen Bestimmungen der elektromotorischen Kraft der erwähnten Normalelemente nach der Kompensationsmethode.

Für die Neuherstellung von Elementen kommen für die Zwecke der Reichsanstalt fast ausschliesslich Westonsche Kadmiumelemente (mit einem Überschuss von Krystallen) in Betracht, die sich wegen ihres sehr kleinen Temperaturkoëffizienten zu den Clarkelementen analog verhalten, wie die Drahtwiderstände aus Manganin zu solchen aus den früher üblichen Materialien.

In der vorliegenden Mitteilung soll in Übereinstimmung mit den obigen Gesichtspunkten berichtet werden über neuere Versuche an einer grösseren Zahl von Normalelementen, die im Juni 1899 und im November 1900 hergestellt worden sind. In diese Messungen wurde einbezogen eine Anzahl von früher hergestellten, bis zu 9 Jahre alten Clark- und Kadmiumelementen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen liefern zugleich von neuem den Beweis, dass die von Herrn Cohen kürzlich aufgestellte Behauptung[1]), die Kadmiumelemente seien als Normalelemente

[1]) Drudes Ann. **2**, 863 (1900); Diese Zeitschr. **34**, 621 (1900).

unbrauchbar, der Begründung entbehrt. Hierauf werden wir im Verlauf dieser Mitteilung noch ausführlich zurückkommen.

Die Abhandlung gliedert sich in folgende vier Abschnitte:

I. Herstellung von Kadmiumelementen (mit 13 %-igem Amalgam) und von Clarkelementen im Jahre 1899 und ihre Vergleichung mit älteren Elementen in demselben Jahre.

II. Wiederholung dieser Messungen im Jahre 1900 unter Ausdehnung auf ein Temperaturintervall von 0—30°.

III. Herstellung von Kadmiumelementen (mit 13 %- und 12 %-igem Amalgam) Ende 1900 und ihre Vergleichung bei 0° und Zimmertemperatur.

IV. Zusammenfassung der Resultate und Besprechung der Versuche des Herrn Cohen.

I. Messungen im Jahre 1899.

Im Juni 1899 wurden von uns die folgenden Elemente hergestellt, und zwar sämtlich in der für Präzisionsmessungen allein in Betracht kommenden Rayleighschen H-Form:

a. 17 Westonsche Kadmiumsulfatelemente (mit Überschuss von Krystallen) bezeichnet a_1 bis a_{17}. Bei Zusammensetzung der Elemente wurde insbesondere die Bemerkung des einen von uns[1]) beachtet: „Für die Kadmiumelemente empfiehlt es sich, ein etwas verdünnteres Amalgam zu nehmen, als $^1/_6$". Es wurde demgemäss zu den obigen Elementen und auch zu den unter c. aufgeführten, anstatt des früher empfohlenen 14·3 %igen Amalgams (ein Teil *Cd* auf sechs Teile *Hg*), 13 %iges Amalgam verwendet.

Diese Bemerkung ist, wie aus dem Folgenden hervorgehen wird, von besonderer Wichtigkeit.

b. Acht Clarkelemente (m_1 bis m_8). Die Elemente m_6 und m_7 wurden bald nach der Herstellung durch das bei Clarkelementen häufig auftretende Springen des Glasgefässes auf der Amalgamseite unbrauchbar.

c. Fünf Elemente (A_1 bis A_5), die analog den von der European Weston Electrical Instrument Co. in Berlin ausgegebenen Elementen eine bei gewöhnlicher Temperatur verdünnte Lösung von $CdSO_4$ enthalten. Da nach Angabe der Firma die von ihr angewandte Lösung bei + 4° gesättigt sein soll, so wurden zur Bereitung derselben nach Mylius und Funk[2]) 112·3 Teile Kadmiumsulfathydrat in 100 Teilen Wasser gelöst.

[1]) W. Jaeger, Das elektromotorische Verhalten von Kadmiumamalgam verschiedener Zusammensetzung: Wied. Ann. **65**, 110 (1898).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 824 (1897).

Von älteren Elementen[1]) wurden in die Messungen einbezogen drei Clarkelemente aus den Jahren 1891—1892 und vier Kadmiumelemente aus den Jahren 1894—1896.

Ausser den erwähnten Elementen standen noch zwei von Herrn Carhart angefertigte Clarkelemente (Kahlesche Form) zur Verfügung. Herr Carhart hatte die Elemente aus Amerika selbst herübergebracht und beteiligte sich bei den meisten der in diesem Abschnitt beschriebenen Messungen. Die beiden Carhartschen Elemente wichen von denen der Reichsanstalt nur um 0·0001, bezw. 0·0003 Volt ab.

Die Messung der elektromotorischen Kraft jedes einzelnen Elementes erfolgte mit einem verbesserten Modell des Feussnerschen Kompensationsapparates, dessen Korrektionen genau ermittelt waren. Die Empfindlichkeit des benutzten du Bois-Rubensschen Galvanometers erlaubte, $5 \cdot 10^{-6}$ Volt mit Sicherheit abzulesen.

Zunächst wurden in vier Beobachtungsreihen vom 12. bis 25. X. 1899 die oben aufgeführten Elemente in einem und demselben, etwa 20 Liter haltenden Petroleumbad bei Zimmertemperatur verglichen. Durch kleine, von einem Elektromotor angetriebene Pumpen war für gute Zirkulation des Petroleums gesorgt. Die Temperatur des Bades konnte durch Regeln der Zimmertemperatur sehr konstant gehalten werden; zwei sorgfältig verglichene, in Zehntel-, bezw. Zwanzigstelgrad geteilte Thermometer dienten zur Ermittelung der Temperatur des Bades, die auf wenige Hundertstelgrad verbürgt werden kann.

Am 6. XI. brachte man sodann die Clarkelemente in einem kleinen Petroleumbad in einen auf 0° gehaltenen Thermostaten. Die Elemente blieben fünf Tage lang auf 0°.

Die erste Messungsreihe bei 0° fand statt, nachdem die Elemente fünf Stunden von Eis umgeben waren. Nachdem die Clarkelemente in acht Messungsreihen mit den auf Zimmertemperatur gehaltenen Kadmiumelementen verglichen waren, wurden sie am 13. XI. vormittags wieder aus dem Eis entfernt und an den beiden nächsten Tagen mit einer grösseren Zahl von Kadmiumelementen in fünf Messungsreihen nochmals bei Zimmertemperatur verglichen.

Als Resultat dieser Beobachtungen ergab sich zunächst eine hervorragend gute Übereinstimmung der Kadmiumelemente a_1 bis a_{17} untereinander: Die grösste Abweichung zweier Elemente beträgt drei Hunderttausendstel Volt. Dies übertrifft noch beträchtlich die

[1]) W. Jaeger und K. Kahle, Über Quecksilber-Zink- und Quecksilber-Kadmiumelemente als Spannungsnormale: Zeitschr. f. Instrumentenk. **18**, 161 (1898); Wied. Ann. **65**, 926 (1898).

innere Übereinstimmung der früher hergestellten Kadmiumelemente (mit 14·3 %igem Amalgam), was wahrscheinlich mit den bei dem letzteren Amalgam in tieferen Temperaturen manchmal auftretenden Unregelmässigkeiten zusammenhängt. Die Einführung des 13 %igen Amalgams scheint sich also, ganz abgesehen von den weiter unten zu besprechenden Vorzügen, als ein grosser Fortschritt zu erweisen. Aber auch die älteren Kadmiumelemente stimmen nicht nur untereinander, sondern auch mit den neuen Elementen recht befriedigend, nämlich auf etwa 0·0001 Volt, überein.

Für die Clarkelemente, deren innere Übereinstimmung eine ähnlich gute ist wie bei den Kadmiumelementen, sei noch auf die auffallende Thatsache hingewiesen, dass es längere Zeit (etwa zwei Tage) dauert, bis sie bei 0° einen konstanten Wert angenommen haben; dagegen haben sie schon einen Tag nach dem Herausnehmen aus dem Eis die ihrer Temperatur zukommende elektromotorische Kraft, so dass also bei 0° vielleicht Umwandlungserscheinungen auftreten — ähnlich wie bei Kadmiumelementen mit 14·3 %igem Amalgam, wenn auch in weit geringerem Masse, — worauf auch Herr Cohen a. a. O. kürzlich hingewiesen hat.

Die aus den verschiedenen Messungsreihen sich ergebenden Verhältniszahlen Clark 15° : Kadmium 20° und Clark 0° : Kadmium 20° sind in der folgenden Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1.

Zeit	*Cl* 15° : *Cd* 20°	Zeit	*Cl* 0° : *Cd* 20°
1899 12. X.	1·40682	1899 6. XI.[1]	[1·42251$_5$] [3]
13. „	1·40676	7. „	[1·42275$_5$]
19. „	1·40678	7. „	[1·42278]
25. „	1·40679	8. „	1·43281$_5$
14. XI.[2]	1·40680	9. „	1·42283
14. „	1·40679$_5$	9. „	1·42282
15. „	1·40677	10. „	1·42283
15. „	1·40678	11. „	1·42283
	Mittel 1·40679		Mittel 1·42283

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung dieser Verhältniszahlen untereinander eine sehr gute. Es ergiebt sich ferner:

$$Cl\,0^{\circ} - Cl\,15^{\circ} = 0{\cdot}01634 \text{ Volt.}$$

[1]) Die Elemente standen seit 5 Stunden in Eis.

[2]) Die Elemente waren seit 24 Stunden aus dem Eis in Zimmertemp. gebracht.

[3]) Die eingeklammerten Zahlen sind bei der Mittelbildung nicht berücksichtigt.

Eine Zusammenstellung der zu anderen Zeiten erhaltenen Ergebnisse für das Verhältnis der beiden Elementengattungen findet sich S. 660.

Für die Elemente A_1 bis A_5 mit bei 4° gesättigter $CdSO_4$-Lösung ergab sich aus drei Messungsreihen eine im Mittel um 0·00045 Volt höhere elektromotorische Kraft, als für die Kadmiumelemente mit konzentrierter Lösung bei 20°, in guter Übereinstimmung mit den Angaben von Jaeger und Kahle[1]). Die Abweichungen der Elemente A_1 bis A_5 untereinander, die zu derselben Zeit und aus denselben Materialien wie die Elemente a_1 bis a_{17} hergestellt wurden, sind indessen grösser, wie die der letzteren. Ein Jahr später sind die Unterschiede noch beträchtlicher, so dass für Messungen, welche die höchste zur Zeit erreichbare Genauigkeit anstreben, Elemente mit gesättigter Lösung vorzuziehen sind.

II. Messungen an älteren Elementen im Jahre 1900.

Die folgenden Messungen sind z. T. veranlasst durch die eingangs erwähnten Veröffentlichungen des Herrn E. Cohen über die angebliche Unbrauchbarkeit des Kadmiumelementes als Normalelement. Die von ihm beobachteten Unregelmässigkeiten beziehen sich nur auf Elemente mit Kadmiumamalgam von 14·3 % Kadmiumgehalt. Wir vermuteten, dass die im vorigen Abschnitt beschriebenen Elemente vom Juni 1899 mit 13 %igem Amalgam diese Abweichungen nicht zeigen würden. Bei den Elementen mit 14·3 %igem Amalgem war von seiten der Reichsanstalt schon im Jahre 1896 auf die Abweichungen hingewiesen worden, welche diese Elemente in der Nähe von 0° zeigen[2]); es war aber durch gleichzeitige Untersuchungen festgestellt worden[3]), dass auch diese Elemente von ca. + 10° an als Normalelemente brauchbar sind.

Die Messungen mit den Normalelementen sollten deshalb diesmal in einem grösseren Umfang vorgenommen werden, als die vorjährigen, um besonders auch das Verhalten der Elemente bei tieferen Temperaturen (zwischen 0° und + 10°) nochmals zu prüfen. Hiermit sollte verbunden werden eine Kontrolle der in den früheren Veröffentlichungen der Reichsanstalt für die Clark- und Kadmiumelemente mitgeteilten Temperaturformeln, sowie des Verhältnisses der elektromotorischen Kräfte beider Elementensorten. Das Verhalten der Kadmiumelemente mit 14·3 %igem Amalgam war nochmals in den Bereich der Untersuchungen

---

[1]) a. a. O. S. 162 Anmerkung.

[2]) Jaeger und Wachsmuth, Wied. Ann. **59**, 583 (1896).

[3]) Erst kürzlich veröffentlicht; vgl. Jaeger, Zeitschrift f. Instrumentenk. **20**, 317 (1900) und Drudes Ann. **4**, 123 (1901).

zu ziehen und gleichzeitig das Verhalten aller Elemente in Bezug auf thermische Nachwirkung, die bei den Clarkschen Elementen z. T. grosse Werte erreicht, zu studieren.

Als Normal der elektromotorischen Kraft diente bei diesen Messungen der Mittelwert aus den elektromotorischen Kräften der fünf mit a_6 bis a_{10} bezeichneten Kadmiumelemente mit gesättigter Lösung und 13%igem Amalgam vom Juni 1899. Diese wurden während der folgenden Messungen stets auf Zimmertemperatur gehalten.

Die anderen Elemente, welche auf verschiedene Temperaturen zwischen 0 und 30° gebracht wurden, waren die folgenden:

I. Eine Gruppe von 12 Kadmiumelementen mit 13%igem Amalgam und gesättigter Lösung; hierzu wurden gewählt 12 der im Juni 1899 hergestellten Elemente, a_1 bis a_5 und a_{11} bis a_{17}.

II. Eine Gruppe von acht älteren Kadmiumelementen mit 14·3%igem Amalgam und gesättigter Lösung, und zwar Nr. 341, 354, 361, 363, 364 und 368 aus dem Jahre 1894, Nr. 378 von 1896[1]) und Element *O* von 1897.

III. Eine Gruppe von fünf Kadmiumelementen mit 13%igem Amalgam und bei 4° gesättigter Lösung, nämlich die im Juni 1899 hergestellten Elemente A_1 bis A_5.

IV. Eine Gruppe von sechs Clarkschen Elementen: nämlich die im Juni 1899 hergestellten Elemente m_2, m_3, m_4 und m_8, ferner Nr. 60 vom Juli 1892 und das Herrn Carhart gehörige Element C_I.

Im ganzen also 31 Elemente.

Von den hier benutzten älteren Kadmiumelementen mit 14·3%igem Amalgam war aus früheren Untersuchungen bekannt[2]), dass sie z. T. in tieferen Temperaturen abweichende Werte ergaben; diese Abweichungen vom normalen Mittelwert waren damals gefunden bei:

Nr	354	361	363	364	368
zu	+ 1·3	+ 0·3	+ 0·9	+ 0·3	+ 1·1 Millivolt,

während Nr. 378 als normal befunden war (Abweichung innerhalb zwei Zehntausendstel). Die Elemente Nr. 341 und *O* sind damals nicht mitgemessen worden. Diese 31 Elemente waren in einem gemeinsamen Petroleumbad montiert, das auf verschiedene Temperaturen zwischen 0 und 30° gebracht wurde, und dessen Einrichtung in der ausführlichen Abhandlung nachgesehen werden mag.

Ausführung der Messungen. Der 0·1 Milliampère betragende Messstrom des Kompensationsapparates wurde mit dem auf Zimmer-

[1]) Zeitschr. f. Instrumentenk. **18**, 164 (1898).

[2]) Zeitschr. f. Instrumentenk. **20**, 320 (1900).

temperatur befindlichen Kadmiumelement a_{10} auf halbe Hunderttausendstel seines Wertes eingestellt unter Benutzung der für die Kadmiumelemente früher in der Reichsanstalt ermittelten Temperaturformel.

Der bei diesen Versuchen benutzte Akkumulator blieb wochenlang mit dieser Stromstärke geschlossen, wodurch es erreicht wurde, dass während einer etwa eine halbe Stunde dauernden Versuchsreihe die Stromstärke sich höchstens um ein Hunderttausendstel ihres Betrages änderte. Dieser Änderung wurde durch mehrfache Kontrolle der Einstellung im Verlauf der Reihe Rechnung getragen, so dass ein Hunderttausendstel Messgenauigkeit sicher verbürgt werden kann.

Die Empfindlichkeit des benutzten (du Bois-Rubensschen) Galvanometers war derart, dass einem Hunderttausendstel Volt des zu messenden Elementes etwa 3 mm Ausschlag entsprachen.

Die übrigen mit a_{10} in einem besonderen Petroleumbad auf Zimmertemperatur befindlichen Elemente a_6 bis a_9 zeigten stets bis auf wenige Hunderttausendstel die gleiche elektromotorische Kraft wie a_{10}, so dass auch der Mittelwert der 5 Elemente a_6 bis a_{10} stets nur wenige Hunderttausendstel von dem mit a_{10} eingestellten Wert abweicht. Um von zufälligen Fehlern bei der Einstellung möglichst unabhängig zu werden, wurde dieser Mittelwert der Elemente a_6 bis a_{10} der Berechnung aller Endresultate als Normalwert zu Grunde gelegt.

Die Temperatur des Petroleumbades, in dem die 31 Elemente standen, wurde mittels zweier Thermoelemente aus Eisen-Konstantan auf einige Hundertstelgrad genau gemessen.

Mit diesen Elementen wurden nun in der Zeit vom 15. IX. bis 16. XI. 1900 im ganzen 56 Messungsreihen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt.

In der Originalmitteilung sind sämtliche Beobachtungszahlen für jedes einzelne Element mitgeteilt, während wir uns hier darauf beschränken, in der folgenden Tabelle 2 die Mittelwerte in int. Volt für die vier Gruppen von Elementen zusammenzustellen.

Ausser der Ordnungsnummer der Reihe und dem Tag ist auch die ungefähre Anfangszeit für jede Messungsreihe mitgeteilt, da öfters an einem Tag mehrere Reihen beobachtet wurden. Die in der Tabelle ebenfalls für jede Reihe aufgeführte Mitteltemperatur des Petroleumbades wurde vor Beginn der Beobachtungen stets einige Stunden lang möglichst konstant gehalten, so dass man annehmen durfte, dass die Elemente die mit den Thermoelementen gemessene Temperatur besassen; trotzdem liessen sich bei den Clarkelementen Nachwirkungserscheinungen feststellen, worauf wir unten noch zurückkommen.

Tabelle 2.

Reihe:	1	2	3	4	5	6	7	8
Tag: Stunde:	15· IX. 1^h	15· IX. 3^h	17. IX. 1^h	1. X. 5^h 30	2. X. 8^h	2. X 11^h 30	2. X. 2^h 30	3. X. 12^h
Temperatur:	17·66	17·66	17·65	0	0	0	0	0
Gruppe I: (13°/₀ *Cd*; ges. Lös.)	1·01 870_2	870_5	869_8	886_6	890_7	887_6	888_1	888_8
Gruppe II: (14·3°/₀ *Cd*; ges. Lös.)	1·01 876_4	875_1	875_9	917_0	922_7	926_7	926_1	921_5
Gruppe III: (13°/₀ *Cd*; verd. Lös.)	1·01 886_5	886_5	885_7	872_0	873_6	870_2	870_9	871_0
Gruppe IV: (Clark):	1·4 2977_8	2977_7	2978_1	4004_9	4695_0	4895_4	4926_7	4943_1

Reihe:	9	10	11	12	13	14	15	16
Tag: Stunde:	4. X. 1^h	5. X. 1^h	6. X. 2^h	7. X. 9^h 30	8. X. 12^h	9. X. 8^h 30	9. X. 1^h 30	9. X. 8^h
Temperatur:	0	0	0	0	0	0	9·09	9·57
Gruppe I: (13°/₀ *Cd*; ges. Lös.)	1·01 890_8	891_7	891_9	893_0	893_1	894_4	892_7	892_2
Gruppe II: (14·3°/₀ *Cd*; ges. Lös.)	1·01 921_1	921_5	920_9	920_5	920_4	921_7	899_8	903_8
Gruppe III: (13°/₀ *Cd*; verd. Lös.)	1·01 871_8	873_0	872_8	874_0	873_6	875_2	878_5	881_4
Gruppe IV: (Clark):	1·4 4943_5	4935_7	4935_5	4936_4	4935_4	4936_2	3976_9	3918_3

Reihe:	17	18	19	20	21	22	23	24
Tag: Stunde:	10. X. 10^h	10. X 2^h 30	11. X. 12^h	11. X. 2^h 30	12. X. 2^h	13. X. 12^h	13. X. 3^h	14. X. 3^h
Temperatur:	11·22	11·73	13·30	16·50	16·18	15·95	19·67	17·82
Gruppe I: (13°/₀ *Cd*; ges. Lös.)	1·01 890_4	888_6	885_6	876_9	876_9	878_0	864_6	871_1
Gruppe II: (14·3°/₀ *Cd*; ges. Lös.)	1·01 899_9	897_5	893_5	880_9	883_7	885_5	868_6	878_3
Gruppe III: (13°/₀ verd.; ges. Lös.)	1·01 884_0	883_0	885_2	883_5	885_9	886_4	885_7	886_2
Gruppe IV: (Clark):	1·4 3726_1	3665_8	3488_3	3120_0	3149_1	3177_2	2745_0	2954_6

Reihe:	25	26	27	28	29	30	31	32
Tag: Stunde:	15. X. 1^h	16. X. 11^h 30	16. X. 3^h	17. X. 12^h 30	18. X. 8^h 30	18. X. 12^h	18. X. 2^h 30	19. X. 2^h
Temperatur:	17·38	23·83	23·59	22·96	20·17	29·96	29·94	19·76
Gruppe I: (13°/₀ *Cd*; ges. Lös.)	1·01 872_1	845_5	846_0	848_9	861_2	814_4	814_4	859_8
Gruppe II: (14·3°/₀ *Cd*; ges. Lös.)	1·01 879_3	848_8	850_1	855_0	870_0	816_1	817_3	872_0
Gruppe III: (13°/₀ *Cd*; verd. Lös.)	1·01 885_1	883_2	884_0	884_8	—	883_5	883_0	884_9
Gruppe IV: (Clark):	1·4 2999_8	2190_0	2219_8	2300_7	2660_7	1357_6	1357_3	2698_1

Reihe:	33	34	35	36	37	38	39	40
Tag: Stunde:	20. X. 10^h 30	20. X. 2^h	21. X. 12^h 30	22. X. 2^h 30	23. X. 12^h 30	24. X. 12^h 30	25. X. 1^h 30	26. X. 12^h
Temperatur:	18·68	15·28	15·79	0	0	0	0	0
Gruppe I: (13°/₀ *Cd*; ges. Lös.)	1·01 864_6	874_0	875_1	885_6	886_9	887_2	888_1	888_3
Gruppe II: (14·3°/₀ *Cd*; ges. Lös.)	1·01 879_9	887_9	887_4	919_1	915_2	915_1	916_4	916_8
Gruppe III: (13°/₀ *Cd*; verd. Lös.)	1·01 —	882_4	884_5	861_2	869_2	870_2	870_3	870_2
Gruppe IV: (Clark):	1·4 2832_5	3221_6	3188_7	4859_0	4947_4	4951_3	4948_2	4943_9

Reihe:	41	42	43	44	45	46	47	48
Tag: Stunde:	27. X. 2^h 30	28. X. 10^h 30	29. X. 1^h	30. X. 11^h 30	31. X. 2^h 30	1. XI. 11^h 30	2. XI. 8^h	2. XI. 2^h 30
Temperatur:	0	0	0	0	0	0	0	5·26
Gruppe I: (13°/₀ *Cd*; ges. Lös.)	1·01 889_2	890_3	890_4	891_1	891_7	891_8	892_7	893_6
Gruppe II: (14·3°/₀ *Cd*; ges. Lös.)	1·01 918_1	919_3	919_8	921_0	921_6	922_1	923_0	907_4
Gruppe III: (13°/₀ *Cd*; verd. Lös.)	1·01 869_9	870_8	870_2	871_7	872_0	872_0	873_0	875_8
Gruppe IV: (Clark):	1·4 4933_1	4932_3	4930_0	4929_4	4926_7	4929_0	4929_8	4382_6

Reihe:	49	50	51	52	53	54	55	56
Tag: Stunde:	3. XI. 2^h	4. XI. 12^h 30	5. XI. 3^h	6. XI. 2^h 30	6. XI. 3^h	7. XI. 12^h 30	7. XI. 2^h 30	16. XI. 2^h
Temperatur:	5·06	18·73	17·16	6·86	7·01	3·08	4·27	17·44
Gruppe I: (13°/₀ *Cd*; ges. Lös.)	1·01 893_2	866_8	872_7	891_0	891_4	896_9	895_0	870_6
Gruppe II: (14·3°/₀ *Cd*; ges. Lös.)	1·01 911_1	873_7	877_8	915_0	913_0	938_2	926_2	875_9
Gruppe III: (13°/₀ *Cd*; verd. Lös.)	1·01 875_7	884_3	885_2	869_8	869_2	871_9	872_7	883_2
Gruppe IV: (Clark):	1·4 4395_5	2846_5	3028_6	4167_1	4164_5	4592_7	4488_7	2996_1

Ergebnisse der Messungen.

Die in der Originalveröffentlichung, wie bereits erwähnt, für jedes einzelne Element mitgeteilten Beobachtungszahlen liefern folgende Ergebnisse. Die im Jahre 1899 hergestellten Kadmiumelemente a_1 bis a_{17} mit gesättigter Lösung und 13°/₀igem Amalgam zeigen in den drei ersten, bei Zimmertemperatur angestellten Beobachtungsreihen, wie bei den Messungen im Jahre 1899 (vgl. S. 644) eine sehr gute Übereinstimmung, da die beobachteten Abweichungen der einzelnen Elemente von dem Mittelwert ebenso wie damals nur bis zu drei Hunderttausendsteln betragen.

Bei den älteren Kadmiumelementen (Gruppe II) sind die Abweichungen z. T. grösser (etwa bis zu 1 Zehntausendstel vom Mittel). Der Mittelwert der älteren Kadmiumelemente ist aber nur um 6 Hunderttausendstel Volt höher als der der neuen, etwas anders zusammengesetzten Elemente.

Dies Ergebnis ist mit demjenigen des Jahres vorher in guter Übereinstimmung; es hat also seit dieser Zeit keine relative Änderung der Kadmiumelemente, die aus verschiedener Zeit stammen, stattgefunden; hieraus kann man auch einen Schluss auf die absolute Unveränderlichkeit der einzelnen Elementengruppen ziehen.

Die Kadmiumelemente mit ungesättigter Lösung (Gruppe III) zeigen trotz des 13 %igen Amalgams ebenso wie im Jahre 1899 keine so gute Übereinstimmung, wie die mit *a* bezeichneten Elemente. Der absolute Wert von A_1 bis A_5, bezogen auf die Kadmiumelemente mit gesättigter Lösung, ist um etwa 2 Zehntausendstel kleiner geworden, was vielleicht auf eine Zunahme der Konzentration der Kadmiumsulfatlösung infolge von Verdunstung aus den nicht ganz dicht schliessenden Gefässen zurückzuführen ist.

Die bei 0° angestellten Versuche wurden in zwei Serien über eine längere Zeit ausgedehnt, um etwaige Änderungen bei den Elementen zu konstatieren; (vgl. Reihe 4—14 vom 1. X. bis 9. X. 1900 und Reihe 36—47 vom 22. X. bis 2. XI.) Reihe 4 und 5 kommen für die Clarkelemente nicht in Betracht, da das Petroleumbad die Temperatur von 0° noch nicht erreicht hatte. Immerhin ist es bei diesen Reihen interessant, dass die Kadmiumelemente der Gruppe I zur selben Zeit schon fast genau richtig sind. In Reihe 7 haben die Clarkelemente ihren definitiven Wert ziemlich angenommen. In den Reihen 8 und 9 zeigt die elektromotorische Kraft derselben ein Maximum; diese Erscheinung tritt bei der späteren Wiederholung der Messungen bei 0° (Reihe 37 und 38) noch deutlicher hervor. Die erste Reihe (36) kommt hier für die Clarkelemente ebenfalls nicht in Betracht, da das Petroleumbad noch nicht ganz die Temperatur 0° hatte. Bei der grossen Wärmekapazität des benutzten Petroleumbades dauerte es nämlich lange Zeit, bis die Temperatur endgültig erreicht war.

Die mit *a* bezeichneten Kadmiumelemente (Gruppe I) zeigen bei 0° keine so gute Übereinstimmung, wie bei Zimmertemperatur; die Abweichungen gehen hier etwa bis zu einem Zehntausendstel vom Mittel. Der Mittelwert derselben steigt bei beiden Serien langsam um weniger als ein Zehntausendstel an.

Besonders wichtig aber ist es, dass keines der neuen

17 Kadmiumelemente mit 13% igem Amalgam (Gruppe I und III) bei 0° eine bemerkenswerte Unregelmässigkeit zeigt von der Art, wie es bei den älteren Elementen mit 14·3% igem Amalgam der Fall ist.

Bei den älteren Kadmiumelementen mit 14·3% igem Amalgam (Gruppe II) ist bemerkenswert, dass die Elemente, welche schon früher die grösste Abweichung zeigten (Nr. 354 und 368, vgl. S. 647), dieselbe Erscheinung wieder ergaben; bei den Reihen 36 bis 47 ist die Abweichung indessen erheblich geringer, als bei der ersten Abkühlung auf 0°.

Die Mittelwerte der bei 0° beobachteten Reihen 7 bis 14 und 37 bis 47 stimmen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, sehr nahe überein:

			Reihen 7—14	Reihen 37—47	Mittel
Gruppe I:	Kadmiumelemente	(13% Amalgam; ges. Lös.)	$1{\cdot}01891_5$	889_8	890_5
„ II:	„ „	(14·3% „ „ „)	$1{\cdot}01921_7$	918_9	920_5
„ III:	„ „	(13% „ unges. Lös.)	$1{\cdot}01872_8$	870_9	872_0
„ IV:	Clarkelemente		$1{\cdot}44936_8$	936_5	936_5

Nach der ersten Serie bei 0° wurden die Elemente, so schnell es bei der grossen Wärmekapazität des Thermostaten möglich war, auf etwa 10° gebracht, was besonders für die bei 0° stark abweichenden Kadmiumelemente mit 14·3% igem Amalgam von Interesse war. (Reihe 15 und 16.) Es ergab sich, in Übereinstimmung mit früheren Messungen, dass die Elemente der Gruppe II bei 10° nur noch geringe Abweichungen vom Mittelwert zeigen, wenn man ihre Abweichung bei Zimmertemperatur mit in Rücksicht zieht.

In den Reihen 17 bis 31 wurde die Temperatur stufenweise bis auf 30° gesteigert und dann wurden, vor der zweiten Serie bei 0°, noch einige Messungen bei Zimmertemperatur vorgenommen (Reihe 32 bis 35).

Nach der zweiten Messungsserie bei 0° (Reihe 36 bis 47), die bereits besprochen ist, wurden noch je zwei Reihen bei etwa 5°, 18°, 7° und 3° bis 4° beobachtet, um namentlich noch einige Temperaturen zwischen 0 und 10° zu erhalten. Die letzte Reihe 56 bei Zimmertemperatur wurde am 16. XI. 1900 gemessen, nachdem sich die Elemente längere Zeit auf Zimmertemperatur befunden hatten. Zuletzt waren sie am 7. XI. auf 4° abgekühlt und gleich darauf auf Zimmertemperatur gebracht worden. Reihe 56 gestattet aus diesem Grunde eine direkte Vergleichung mit den Reihen 1 bis 3.

Das Mittel der Elemente der Gruppe II ergab sich um 6 Hundert-

tausendstel Volt höher als dasjenige aller mit *a* bezeichneten Elemente. Dies Resultat ist identisch dasselbe, wie bei den Reihen 1 bis 3. (Vgl. S. 651.)

Die 31 Elemente der Gruppen I bis IV haben sich also trotz der wiederholten Abkühlung und Erwärmung zwischen den Temperaturen 0 und 30°, während die Elemente a_6 bis a_{10} stets auf Zimmertemperatur gehalten wurden, in keiner Weise relativ geändert.

Für eine möglichst scharfe Ermittelung der Temperaturkoëffizienten würde es jedenfalls zweckmässiger sein, eine geringe Zahl von Elementen jeder Sorte unter kontinuierlicher Änderung der Temperatur aufwärts und abwärts bei genau denselben Punkten zu messen. Uns lag aber gerade daran, eine grosse Zahl von Elementen in ganz unregelmässiger Weise, ähnlich wie dies auch im praktischen Gebrauch der Fall sein wird, grossen Temperaturänderungen zu unterwerfen, um so unter möglichst ungünstigen Umständen die verschiedenen Elementensorten zu studieren. Dieser Gesichtspunkt darf für die folgenden Betrachtungen nicht ausser Acht gelassen werden; übrigens bestätigen die vorstehenden Messungen, wie im folgenden gezeigt wird, die früher aufgestellten Temperaturformeln in erfreulicher Weise.

Prüfung der früher aufgestellten Temperaturformeln.

Die vorstehend besprochenen Versuche bei verschiedenen Temperaturen sollen nunmehr dazu dienen, zu prüfen, in wieweit die früher für das Kadmiumelement mit 14·3%igem Amalgam und für das Clarkelement aufgestellten Temperaturformeln[1]):

$$E_t = 1{\cdot}0186 - 0{\cdot}000\,038\,(t-20) - 0{\cdot}000\,000\,65\,(t-20)^2 \text{ int. Volt}$$
$$E_t' = 1{\cdot}4328 - 0{\cdot}001\,19\,(t-15) - 0{\cdot}000\,007\,(t-15)^2 \text{ „ „}$$

die neueren Versuche darzustellen geeignet sind.

Einige Beobachtungsreihen sind sowohl bei den Kadmium-, wie bei den Clarkelementen nicht berücksichtigt worden, und zwar handelt es sich fast ausschliesslich um solche Messungen, die relativ schnell nach der Änderung der Temperatur des Bades angestellt wurden. In der ausführlichen Abhandlung ist hierüber näheres nachzusehen.

Die Ausschliessung der Reihen ist bereits vor der Zusammenstellung der Resultate aus inneren Gründen erfolgt.

In der folgenden Tabelle 3 sind die Resultate für die verschiedenen Sorten von Kadmiumelementen zusammengestellt.

---

[1]) Vergl. **Jaeger und Kahle**, a. a. O. S. 170 u. 171.

Um das Beobachtungsmaterial übersichtlicher anordnen zu können, und um die durch das Zurückbleiben der elektromotorischen Kraft hinter der Temperatur entstehenden Fehler zu verringern, sind alle Versuche gemittelt worden, die nahe bei derselben Temperatur angestellt sind, wie aus Spalte 1 hervorgeht; die durch eine Klammer zusammengefassten Reihen sind dabei gesondert gemittelt.

Die Spalte 2 enthält die Mitteltemperatur der in Spalte 1 stehenden Versuchsreihen, und in den Spalten 3 bis 5 sind die entsprechenden mittleren elektromotorischen Kräfte für die Elemente der Gruppen III, I und II aufgeführt. Die nach der eben mitgeteilten Formel berechneten Werte bilden die Spalte 6, und in den beiden letzten Spalten findet man die Differenzen der beobachteten und der berechneten Werte in Hunderttausendstel Volt, und zwar in Spalte 7 für die neuen Kadmiumelemente (Gruppe I von Tabelle 2), in Spalte 8 für die alten (Gruppe II). Hierbei ist für die Elemente der Gruppe I eine Konstante von + 0·00002 Volt, für diejenigen der Gruppe II eine solche von + 0·00008 Volt in Abzug gebracht; mit anderen Worten, man hat zur Prüfung der Gültigkeit der Temperaturformel die Kurve der beobachteten Werte mit derjenigen der aus der Formel berechneten bei 20° zur Deckung gebracht.

Tabelle 3.

Kadmiumelemente.

Zusammenstellung der Resultate.

1	2	3	4	5	6	7	8
Reihe	Temp.	Beobachtet			Berechnet nach der Formel	Abweichungen Beob. — Berechn. 10^{-5} Volt	
		Gruppe III	Gruppe I	Gruppe II		Gruppe I	Gruppe II
(7 bis 14) (37 bis 47)	0°	1·01872	890_5	920_5	910	-21_5	$+2_5$
(54, 55)	3·67	$1{\cdot}01872_5$	896	932	905	−11	+19
(48, 49)	5·16	1·01876	893_5	909_5	902	-10_5	-0_5
(52, 53)	6·93	$1{\cdot}01869_5$	891	914	898_5	-9_5	$+7_5$
16	9·57	$1{\cdot}01881_5$	892	903_5	892_5	-2_5	+3
(17, 18)	11·47	$1{\cdot}01883_5$	889_5	898_5	887_5	0	+3
19	13·30	1·01885	885_5	893_5	882_5	+1	+3
(20, 21, 22) (34, 35)	15·87	$1{\cdot}01884_5$	876	885_5	874_5	-0_5	+3
(1, 2, 3) (24, 25) (50, 51) (56)	17·66	1·01885	870_5	876_5	868_5	0	0
(23, 32)	19·71	$1{\cdot}01885_5$	862	870_5	861	−1	$+1_5$
(26, 27, 28)	23·46	1·01884	847	851_5	846	−1	-2_5
(30, 31)	29·95	$1{\cdot}01883_5$	814_5	816_5	816	-3_5	-7_5

Betrachten wir nun zunächst die Abweichungen für die Elemente mit 14·3 %igem Amalgam, für die allein bisher eine Formel abgeleitet worden ist, so tritt nur bei einem Punkt eine Abweichung von nahezu

0·0002 Volt zwischen Beobachtung und Formel (bei 3·67°) auf. Bei fast allen anderen Punkten liegen die Abweichungen unter 0·00005 Volt, eine Übereinstimmung, wie sie wohl besser kaum erwartet werden konnte. Dass die grösste Abweichung gerade in der Nähe von 0° liegt, hängt damit zusammen, dass nicht alle Elemente, die ein unregelmässiges Verhalten in der Nähe von 0° zeigen, bei der Mittelbildung ausgeschlossen wurden, sondern nur die beiden am stärksten abweichenden Elemente Nr. 354 und 368.

Für die 13%igen Elemente (Gruppe I) ergiebt sich das Resultat, dass in dem Bereich von + 10 bis + 30° die Beobachtungen durch die Formel noch besser dargestellt werden, als dies für die vorher besprochenen Elemente der Fall ist. Unter 10° zeigt sich allerdings eine systematische Differenz, die bei 0° aber auch erst 0·0002 Volt erreicht. Wir haben indessen jetzt noch davon abgesehen, aus den Beobachtungen eine das ganze Intervall von 0° bis 30° umfassende neue Formel für die 13%igen Elemente abzuleiten, da ja in dem praktisch allein wichtigen Intervall die alte Formel vollkommen genügt, und wir ausserdem die Temperaturkoëffizienten von Kadmiumelementen mit verschieden konzentrierten Amalgamen noch ausführlicher zu verfolgen gedenken.

Über das Verhalten der Westonschen Elemente mit bei + 4° gesättigter Kadmiumsulfatlösung geht aus Spalte 3 der Tabelle hervor, dass, wie z. T. bereits bekannt, die Veränderlichkeit der elektromotorischen Kraft mit der Temperatur zwischen + 10 und 30° ausserordentlich klein ist. Nach tieferen Temperaturen hin nimmt die elektromotorische Kraft für die von uns untersuchten Elemente deutlich ab; allerdings geben hier die Beobachtungen keine glatt verlaufende Kurve. Es scheint so, als wenn die Temperaturkurve für diese Elemente etwa bei Zimmertemperatur ein Maximum hätte.

Die von Herrn Barnes für das 14·3%ige Element kürzlich veröffentlichte Temperaturformel[1]):

$$E_t = E_{15} - 0{\cdot}000\,086\,(t - 15^0)\ \text{Volt}$$

liefert einen Temperaturkoëffizienten, der mehr als doppelt so gross ist, als der richtige Wert.

In ähnlicher Weise wie für die Kadmiumelemente sind die Ergebnisse der Messungen bei verschiedenen Temperaturen für das Clarkelement in Tabelle 4 zusammengestellt.

Die Gruppierung der Reihen in Tabelle 4 ist naturgemäss eine etwas andere als in Tabelle 3, da Versuche bei einander nahe liegenden

[1]) Journ. of phys. Chem. 4, 339 (1900). Die Formel soll zwischen + 15 und + 40° gelten.

Temperaturen, die für die Kadmiumelemente unbedenklich gemittelt werden konnten, hier einzeln aufgeführt werden mussten (vgl. z. B. die Reihen 17 und 18).

Tabelle 4.

Clarkelemente.

Zusammenstellung der Resultate.

1	2	3	4	5
Reihe	Temp.	Beobachtet Gruppe IV	Berechnet nach der Formel	Abweichung Beob. — Berechn. 10^{-5} Volt
(7 bis 14) (37 bis 47)	0°	1·44936	[4921]	[+ 4]
(48, 49)	5·16	1·44389	4383	— 5
16	9·57	1·43918	3906	+ 1
17	11·22	1·43726	3720	— 5
18	11·73	1·43666	3662	— 7
19	13·30	1·43488	3480	— 3
(21, 22), 35	15·93	1·43176	3168	— 3
20	16·50	1·43120	3100	+ 9
51	17·16	1·43029	3020	— 2
(25, 56) (1, 2, 3)	17·53	1·42988	2974	+ 3
24	17·82	1·42955	2939	+ 5
28	22·96	1·42301	2288	+ 2
(26, 27)	23·71	1·42205	2190	+ 4
(30, 31)	29·95	1·41357	1345	+ 1

In der Spalte 5 der Tabelle 4 sind wieder die Differenzen „Beob. minus Berechn.“ mitgeteilt unter Abzug einer Konstanten von $11 . 10^{-5}$ Volt, um die Formelkurve und die Kurve der beobachteten Werte bei 15° zur Deckung zu bringen.

Der Punkt 0° ist nicht direkt nach der auf S. 653 aufgeführten Formel für das Clarkelement, sondern unter Benutzung der beobachteten Differenz $Cl0° - Cl15° = 0{\cdot}01641$ Volt (vgl. S. 660) und dem Wert $1{\cdot}4328_0$ für 15° berechnet, da hierdurch für diesen Punkt eine richtigere Zahl erhalten wird, als nach der Formel. Von 5° ab ist die letztere zu Grunde gelegt, wodurch allerdings eine kleine Diskontinuität hervorgerufen wird, die aber bei der Temperatur von 5° wenige Hunderttausendstel nicht übersteigt (vgl. hierzu Jaeger und Kahle a. a. O. S. 170).

Es ist nicht zu verwundern, dass die Abweichungen zwischen Beobachtung und Formel bei den Clarkelementen etwas grösser sind und unregelmässiger verlaufen, als bei den Kadmiumelementen. Immerhin kann auch hier die Übereinstimmung, da nirgends der Betrag von 0·0001 Volt erreicht wird, als sehr befriedigend bezeichnet werden.

Verhältnis von Clark- zu Kadmiumelementen.

Zum Schluss seien noch die Verhältniszahlen zusammengestellt, die aus den in diesem Abschnitt beschriebenen Versuchen für die Beziehung der Clark- zu den Kadmiumelementen folgen.

Es ergiebt sich unter Benutzung der Tabellen 3 und 4 das Mittel:

der 13 $^0/_0$igen Kadmiumelemente bei 20°	zu	1·01862 Volt
„ 14·3 „ „ „ „	„	1·01868 „
	Mittel	1·01865 Volt
„ Clarkelemente bei 0°	zu	1·44936 „
„ „ 15°	zu	1·43291 „

also:

Cl 0° — Cd 20° = 1·42282

Cl 15° — Cd 20° = 1·40667$_5$

Cl 0° — Cd 15° = 0·01645 Volt

III. Herstellung von neuen Elementen Ende 1900.

Ende November 1900 stellten wir die folgenden 40 H-förmigen Kadmiumsulfatelemente (mit Überschuss an Krystallen) her:

1. 20 Elemente (b_1 bis b_{20}) mit 13$^0/_0$-igem Kadmiumamalgam (13 Teile Kadmium in 100 Teilen Amalgam).

2. 20 Elemente (β_1 bis β_{20}) mit 12$^0/_0$-igem Amalgam.

Abgesehen vom Gehalt des Kadmiumamalgams wurden die 40 Elemente vollständig identisch zusammengesetzt.

Die Elemente mit 12$^0/_0$-igem Amalgam sollten dazu dienen, weitere Erfahrungen über das Verhalten verschieden konzentrierter Kadmiumamalgame, namentlich in der Nähe von 0°, zu sammeln. Die Wahl dieses Amalgams war um so unbedenklicher, als nach den früheren Untersuchungen (vergl. S. 643) die elektromotorische Kraft des Elementes bei gewöhnlicher Temperatur hierdurch nicht merkbar beeinflusst werden konnte, während andererseits zu erwarten war, dass die innere Übereinstimmung der Elemente eine ebenso gute sein würde, als für diejenigen mit 13$^0/_0$-igem Amalgam. Die im folgenden beschriebenen Versuche liefern dafür eine vollkommene Bestätigung.

Diese Versuche beschränken sich auf die mehrmalige Vergleichung der Elemente untereinander bald nach ihrer Zusammensetzung und auf ihr Verhalten bei 0°. Es ist für später in Aussicht genommen, den Temperaturkoëffizienten der Elemente mit 12$^0/_0$- und 13$^0/_0$-igem Amalgam unter Zuziehung von noch verdünnteren Amalgamen bis zum Gefrierpunkt der Kadmiumsulfatlösung (etwa — 16°) hinab zu verfolgen, um festzustellen, ob der bei 0° gefundene Unterschied in der elektromotorischen Kraft beider Elementsorten von ca. 0·0001 Volt sich

in tieferen Temperaturen noch vergrössert. Hier kam es nur darauf an, die im vorigen Abschnitt bereits bewiesene Thatsache nochmals an Hand einer grossen Zahl von neu hergestellten Elementen zu bestätigen, dass nämlich die in der Nähe von 0° auftretenden Unregelmässigkeiten lediglich durch eine zu hohe Konzentration des Kadmiumamalgams bedingt sind.

Zunächst wurden in vier zwei Monate umfassenden Reihen die Elemente b_1 bis b_{20} und β_1 bis β_{20} bei Zimmertemperatur in einem geräumigen Petroleumbad verglichen.

Die Messungen dieses Abschnittes sind auf dasselbe Normal bezogen, wie die des vorigen, d. h. auf den Mittelwert der Elemente a_6 bis a_{10}, die sich in einem besonderen kleinen Petroleumbad befanden. Die erste Messungsreihe fand etwa 8 Tage nach dem Zusammensetzen der Elemente statt.

Für die Messungen bei 0° wurde der gleiche Thermostat benutzt, wie zu den Messungen des vorigen Abschnitts. Da derselbe aber nicht Raum genug bot für die gleichzeitige Untersuchung aller Elemente (ausser den oben erwähnten 40 Elementen wurden noch ca. 20 Versuchselemente bei 0° gemessen, auf die hier nicht näher eingegangen wird), so mussten die Beobachtungen in zwei Gruppen *A* und *B* vom 9. I. bis 12. I., bezw. vom 16. I. bis 21. I. 1901 vorgenommen werden. Bei der Messung am 9. I. standen die Elemente seit ca. 48 Stunden, bei der vom 16. I. seit ca. 50 Stunden in Eis.

Für die Gruppe *A* wurde als Normal in der gewöhnlichen Weise der Mittelwert von a_{10} bis a_6 unmittelbar benutzt. Bei der Gruppe *B* dagegen hielten wir es für rätlich, die Elemente a_{10} bis a_6 selbst auf 0° zu bringen, einmal um die Zahl der bei 0° untersuchten Elemente noch um fünf Stück zu vermehren, hauptsächlich aber, um allen Einwänden zu begegnen, da ja diese fünf Elemente die Messungsgrundlage fast der ganzen Arbeit bilden. Bei der Gruppe *B* wurde deshalb zunächst das Mittel aus den auf Zimmertemperatur befindlichen Elementen a_5 bis a_1 als Normal benutzt, die ihrerseits durch vier besondere Vergleichsreihen auf das Mittel aus a_{10} bis a_6 genau bezogen waren.

Es ergeben sich nun aus den im Original wieder ausführlich mitgeteilten Beobachtungen die folgenden Resultate:

Die Übereinstimmung der neu hergestellten Elemente untereinander ist eine ebenso gute, wie sie früher an Elementen mit 13 %-igem Amalgam beobachtet worden war, d. h. die Abweichungen vom Mittel übersteigen nicht ein bis zwei Hunderttausendstel Volt.

Dabei unterscheidet sich die elektromotorische Kraft der 12%-igen Elemente von der der 13%-igen bei Zimmertemperatur nicht mehr, als die Elemente einer Sorte voneinander abweichen. Der Mittelwert der ersteren ist zwei Monate nach der Herstellung um zwei Hunderttausendstel Volt niedriger, als derjenige der 13%-igen Elemente.

Bei 0° zeigt keines der untersuchten 45 Elemente ein anomales Verhalten. Die Übereinstimmung ist vielmehr eine ähnlich gute wie bei Zimmertemperatur. Indessen haben die 12%-igen Elemente bei 0° eine etwas grössere Differenz gegen die elektromotorische Kraft der gleichzeitig hergestellten 13%-igen als bei Zimmertemperatur, nämlich im Mittel sind sie etwa um 0·00009 Volt kleiner.

Die Ende 1900 hergestellten Elemente zeigen anfänglich eine um drei Zehntausendstel Volt höhere elektromotorische Kraft, als der den Messungen zu Grunde liegende Mittelwert $1{\cdot}01860_0$ bei 20°. Innerhalb der zwei ersten Monate findet aber bereits eine deutliche Abnahme statt, so dass die Elemente am 31. I. 1901 nur noch um 0·0002 Volt zu hoch waren. Bei der etwa zehnmal so grossen relativen Übereinstimmung der neuen Elemente untereinander musste eine systematische Ursache vorliegen, deren Aufdeckung uns lange Zeit beschäftigte. Durch Versuche, deren Mitteilung bei späterer Gelegenheit erfolgen soll, hat sich gezeigt, dass die zu hohe elektromotorische Kraft allein durch das Merkurosulfat bedingt wird. Zwei Sorten dieses Salzes (die eine von C. A. F. Kahlbaum in Berlin, die andere von E. Merck in Darmstadt) verhielten sich, obwohl sie beide sehr rein waren, elektromotorisch verschieden. Versuchselemente, die mit dem Merckschen Merkurosulfat zusammengesetzt waren, zeigten, unmittelbar nach der Zusammensetzung gemessen (ca. ½ Stunde bis 1 Stunde), in mehreren Fällen um über 0·001 Volt zu hoch. Diese Abweichung vom normalen Wert verminderte sich aber so rasch, dass nach ungefähr einer Woche ihre elektromotorische Kraft den Normalwert nur noch um ca. drei bis vier Zehntausendstel übertraf. Die Erscheinungen an den Versuchselementen decken sich also vollkommen mit den Erfahrungen, die an den Elementen b_1 bis b_{20}, bezw. β_1 bis β_{20} (mit Merckschem Merkurosulfat) beobachtet wurden. Bei diesen betrug ja ebenfalls bei der ersten Messung, die, wie oben erwähnt, eine Woche nach dem Zusammensetzen stattfand, die Abweichung 0·0003 Volt. Es ist anzunehmen, dass die Differenz in einigen Monaten ganz verschwunden sein wird. Das Kahlbaumsche Merkurosulfat gab dagegen unmittelbar nach der Herstellung sofort nahezu normale Werte. Hierdurch erklärt sich, dass

diese interessante Erscheinung nicht schon im Jahre 1899 bei der Anfertigung der Elemente a_1 bis a_{17} u. s. w. beobachtet wurde. Damals verwendeten wir Kahlbaumsches Merkurosulfat; überdies fand die erste Messungsreihe erst 4 Monate nach der Zusammensetzung statt, so dass selbst bei Verwendung des anderen Salzes die Elemente schon wahrscheinlich nahe den definitiven Wert gehabt hätten.

Wir beabsichtigen, auf diesem Gebiet noch weitere Versuche anzustellen, um eine endgültige Erklärung für das besprochene Verhalten zu finden, das von anderer Seite an Clarkelementen ebenfalls schon beobachtet worden ist [1]).

IV. Zusammenstellung der Resultate.

Die in den einzelnen Abschnitten gefundenen Resultate seien hier kurz zusammengestellt und, soweit dies nicht schon bereits geschehen ist, mit den früher in der Reichsanstalt erhaltenen Ergebnissen verglichen:

1. Verhältnis der elektromotorischen Kraft des Clarkelementes zu der des Kadmiumelementes mit gesättigter Lösung.

Die nachstehende Tabelle 5 enthält die seit März 1896 für die Beziehung beider Elementengattungen aufeinander gefundenen Zahlen. Die beiden letzten Reihen sind dieser Mitteilung entnommen (s. S. 645 und 657), die anderen den früheren Veröffentlichungen der Reichsanstalt.

Tabelle 5.

Nr.	Zeit	Gewicht d. Beob.	Clark 0° / Kadmium 20°	Clark 15° / Kadmium 20°	Clark 0° — Clark 15° Volt	Beobachter
1	März 1896	1	1·4227	1·4066	0·0164	*Jaeger, Wachsmuth*
2	Januar 1897	2	1·42277	1·40676	0·01631	*Jaeger, Kahle*
3	Novbr. 1897	3	1·42280	1·40660	0·01650	„ „
4	Oktobr. 1899	3	1·42283	1·40679	0·01634	*Lindeck*
5	Dezbr. 1900	3	1·42282	$1{\cdot}40667_5$	0·01645	*Jaeger, Lindeck*
Gesamtmittel			1·42280	1·40669	0·01641	
früheres Mittel (Nr. 1—3)			1·42277	1·40665	0·01642	

[1]) Vergl. K. Kahle, Zeitschr. f. Instrumentenk. **13**, 299 (1893). Die von Lord Rayleigh früher (Phil. Trans **176**, 786. 1886) gefundenen Abweichungen der elektromotorischen Kraft von Clarkelementen kurze Zeit nach dem Zusammensetzen, die aber Beträge bis zu 2% erreichen, hängen zum Teil wohl mit den von uns beobachteten Erscheinungen zusammen.

Die Übereinstimmung darf als eine sehr gute bezeichnet werden, da keine Abweichung der einzelnen Verhältniszahlen vom Mittelwert ein Zehntausendstel erreicht. Hierbei ist noch zu bedenken, dass die obigen Zahlen von mehreren Beobachtern zu verschiedenen Zeiten, jedesmal in anderer Versuchsanordnung und immer wieder an anderen Elementen verschiedenen Alters erhalten wurden.

Unter dem Gesamtmittel ist auch das Mittel aus den drei ersten Reihen aufgeführt, wie es früher angegeben war (Jaeger und Kahle a. a. O. S. 169); die damals den Reihen beigelegten Gewichte sind beibehalten, und den beiden neuen Reihen sind ebenfalls die Gewichte 3 gegeben worden. Die Differenz der beiden Mittelwerte ist geringer als drei Hunderttausendstel. Auf dem älteren Mittelwert des Verhältnisses Clark 0°: Kadmium 20° (1·42277) beruhen die auf S. 653 mitgeteilten Formelwerte für das Clarkelement bei 15° (1·4328 Volt), und das Kadmiumelement bei 20° (1·0186 Volt).

2. Die früher aufgestellten Temperaturformeln für das Clarkelement und das Westonsche Kadmiumelement mit 14·3 %igem Amalgam und gesättigter Lösung sind so vollkommen bestätigt worden, als es irgend erwartet werden konnte.

3. Selbst diejenigen Kadmiumelemente mit 14·3 %igem Amalgam, die in der Nähe von 0° besonders stark vom Normalwert abweichen, sind von etwa + 10° ab als Normalelemente wieder brauchbar.

4. Kadmiumelemente, die mit 13%, bezw. 12%igem Amalgam zusammengesetzt sind, zeigen, auch wenn sie mehr als eine Woche lang auf 0° waren, keine irgendwie in Betracht kommenden Unregelmässigkeiten. Diese Thatsache ist aus Versuchen an nahezu 80 Elementen abgeleitet.

Hierdurch ist der bindende Beweis geliefert, dass die Unregelmässigkeiten im Verhalten von Elementen mit 14·3 %igem Amalgam in der Nähe von 0° nichts mit einer etwaigen Umwandlung des Kadmiumsulfats zu thun haben, also nicht analog sind den beim Clarkelement nachgewiesenen Umwandlungserscheinungen[1]), sondern, dass sie nur auf das noch nicht genügend aufgeklärte Verhalten des 14·3%igen Kadmiumamalgams zurückzuführen sind. Auf die Thatsache, dass das Verhalten des Amalgams bei diesen Unregelmässigkeiten der Kadmiumelemente die Hauptrolle spielt, hat Herr E. Cohen a. a. O. zuerst hingewiesen.

Ohne an dieser Stelle nochmals auf die weniger wichtigen Ergebnisse der vorstehenden Untersuchung einzugehen, ziehen wir aus ihr

[1]) Vergl. z. B. W. Jaeger, Wied. Ann. **63**, 354 (1897).

in Übereinstimmung mit den früheren Veröffentlichungen der Reichsanstalt über diesen Gegenstand den Schluss:

Das Westonsche Kadmiumelement ist in hervorragender Weise als Normalelement brauchbar [1]).

Demgegenüber kommt Herr E. Cohen in seiner eingangs erwähnten Veröffentlichung zu folgenden Schlüssen [2]):

1. „Kadmiumsulfat ($CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$) kann unterhalb 15° in zwei verschiedenen Modifikationen auftreten."

2. „Kadmiumamalgam (14·3% Cd) kann unterhalb 23° in zwei verschiedenen Modifikationen bestehen."

3. „Bei 0·0° besteht zwischen den beiden Formen des Kadmiumamalgams eine Potentialdifferenz von 5 Millivolt.

4. „Das Westonsche Kadmiumelement, sowohl die von der Reichsanstalt studierte Form, wie diejenige der European Weston Electrical Instrument Co. sind unterhalb 23° **metastabile** Gebilde, welche sich spontan in den stabilen Zustand umwandeln können."

„Da diese Umwandlung von einer namhaften Änderung der E.K. begleitet wird, sind diese Elemente unbrauchbar als Normalelemente."

5. „Die Untersuchungen der Reichsanstalt sind an metastabilen Westonelementen ausgeführt worden, und die Temperaturformel, von Jaeger und Wachsmuth gegeben, bezieht sich also bis 23° auf die metastabilen Westonelemente, während dieselbe von 23° an auch für die stabile Form Gültigkeit besitzt."

Hierzu sei zunächst bemerkt, dass Herr Cohen den im Original ebenfalls durch den Druck besonders hervorgehobenen Passus 4 bereits zurückgezogen hat [3]), da bei der Deutung seiner Versuche ein Versehen untergelaufen ist.

Der von ihm als metastabil bezeichnete Zustand müsste nämlich nach Herrn Cohens eigenen Beobachtungen als stabil bezeichnet werden,

---

[1]) In Bezug auf die von der Weston-Co. ausgegebenen Kadmiumelemente sei auf den Thätigkeitsbericht der Reichsanstalt vom Jahre 1899 (Zeitschr. f. Instrumentenk. **20**, 175. 1900) und den im Maiheft 1901 in der genannten Zeitschrift erschienenen Bericht vom Jahre 1900 verwiesen.

[2]) Diese Zeitschr. **34**, 631 (1900); eine kurze Erwiderung hierauf haben wir ebenda **35**, 98 (1900) und Drud. Ann. **3**, 366 (1900) veröffentlicht.

[3]) Bis jetzt nur veröffentlicht in den Berichten der Amsterdamer Akademie (Sitzung vom 24. Novbr. 1900).

worauf er von Herrn Dr. W. Böttger in Leipzig aufmerksam gemacht worden ist. Hierdurch verlieren die Schlussfolgerungen von Nr. 4 und 5 jede Bedeutung[1]).

Über die anderen Punkte ist noch Folgendes zu bemerken:

Zu 1. Falls man sich auf den Standpunkt der Herren Kohnstamm und Cohen stellt, dass die von ihnen beobachteten Unregelmässigkeiten in der Löslichkeit des Kadmiumsulfats einen Beweis für die Existenz zweier Modifikationen dieses Satzes unterhalb 15° bilden[2]), so reicht dies, wie Herr Cohen übrigens a. a. O. jetzt selbst zugiebt[3]), nicht hin, um praktisch in Betracht kommende Änderungen der elektromotorischen Kraft des Kadmiumelementes, auch nicht bei 0°, zu erklären.

In Übereinstimmung damit haben unsere Versuche mit 13%igem Amalgam (die von den grossen, bei 14·3%igem Amalgam manchmal auftretenden Störungen frei sind) keine irgendwie in Betracht kommende Abweichung der Temperaturkurven vom regelmässigen Verlauf ergeben, die auf eine bei 15° stattfindende Umwandlung des Kadmiumsulfats hinwiesen.

Die von Herrn Cohen als Stütze für die Umwandlungserscheinungen des Kadmiumsulfats bei 15° herangezogene Untersuchung von Herrn Barnes (a. a. O.) ist ebenfalls an Elementen mit 14·3%igem Amalgam angestellt, und die dort beobachteten Unregelmässigkeiten beruhen offenbar auf dem Verhalten des Amalgams und haben mit der Umwandlung des Sulfats nichts zu thun. Nachdem jetzt Herr Cohen selbst den Grund der Unregelmässigkeiten im Verhalten des Kadmiumamalgams

[1]) Es sei noch darauf hingewiesen, dass Herr Cohen seine Schlüsse auch auf die Elemente der Weston-Co. ausdehnt, ohne zu beachten, dass diese Elemente gar kein 14·3%iges Amalgam enthalten, auf das allein sich die Versuche des Herrn Cohen beziehen.

[2]) Wied. Ann. **65**, 345 (1898). Die dort gezeichnete Löslichkeitskurve des Kadmiumsulfats giebt die Beobachtungen nicht ganz richtig wieder, so dass man ein unzutreffendes Bild von der Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur erhält.

[3]) Vergl. hiermit den Wortlaut des Resultates, zu dem die Herren Kohnstamm und Cohen in der oben erwähnten Arbeit kommen: „Auf verschiedenen Wegen ist im Obigem nachgewiesen, dass die Abweichungen, welche Jaeger und Wachsmuth im Temperaturkoëffizienten des Normalelementes von Weston gefunden haben, der Umwandlung zuzuschreiben ist, welche das $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ bei etwa 15° erleidet. Für den praktischen Gebrauch des Elementes ergiebt sich daraus die Vorschrift, dasselbe stets oberhalb dieser Temperatur zu benutzen, wenn man sich vor den erwähnten Abweichungen schützen will. Wird diese Vorschrift befolgt, so besitzt man in dem Westonelement ein Normalelement, welches gewiss in jeder Hinsicht dem Clarkelement vorzuziehen ist.“

erkannt hatte, hätte er also die Versuche von Herrn Barnes nicht mehr zu obigem Zweck heranziehen dürfen.

Zu 2. und 3. Die Behauptung von Herrn Cohen, dass das Kadmiumamalgam unterhalb 23° in zwei verschidenen Modifikationen bestehen kann, beruht auf einigen Versuchen an einem einzigen Element. Wie in einer kürzlichen Veröffentlichung der Reichsanstalt (vgl. S. 647) nachgewiesen ist, erreichen die Unregelmässigkeiten bei 14·3 %igem Amalgam durch Abkühlung auf 0° die verschiedensten Beträge. In den vorstehenden Untersuchungen ist ferner gezeigt, dass nicht einmal dasselbe Element, wenn es wiederholt auf 0° gebracht wird, stets dieselben Abweichungen ergiebt. Für andere Elemente würde Herr Cohen vermutlich andere Temperaturgrenzen gefunden haben, unterhalb deren eine merkbare Abweichung vom normalen Verhalten auftritt. Die Folgerungen des Herrn Cohen haben also nur für das von ihm untersuchte Amalgam in einem speziellen Fall Geltung und hätten nicht in so allgemeiner Form ausgesprochen werden dürfen. Immerhin haben seine Versuche gezeigt, dass die in der Reichsanstalt zuerst beobachteten Unregelmässigkeiten[1]) von Kadmiumelementen mit 14·3 %igem Amalgam in der Nähe von 0° auf das Verhalten des Kadmiumamalgams zurückzuführen sind.

Wie im Eingang unserer Arbeit erwähnt, hat die Reichsanstalt bereits im Jahre 1898 darauf hingewiesen, dass das 14·3 %ige Amalgam vorteilhaft durch etwas verdünnteres zu ersetzen ist, und hat deshalb bei der Neuherstellung von Elementen im Jahre 1899, also ein Jahr vor der Veröffentlichung der Versuche des Herrn Cohen, 13 %iges Amalgam benutzt. Nachdem unsere vorstehenden Untersuchungen nunmehr den Beweis geliefert haben, dass solche Elemente mit verdünnterem Amalgam (13 und 12 %) alle Vorzüge der früher in der Reichsanstalt untersuchten Kadmiumelemente ohne ihre Nachteile besitzen, kann ein Zweifel über die vorzügliche Brauchbarkeit des Westonschen Kadmiumelementes als Normalelement nicht mehr bestehen.

[1]) Jaeger und Wachsmuth, Wied. Ann. **59**, 583 (1896).

Charlottenburg, im Februar 1901.

Eine elektrometrische Methode, sehr kleine Mengen von Elektrolyten, deren Ionen verschieden rasch wandern, nachzuweisen.

Von

Dr. med. **Max Oker-Blom**, Willmanstrand (Finnland).

(Mit 1 Figur im Text.)

Bei den Untersuchungen[1]) über das elektromotorische Verhalten des Froschmuskels, bei lokaler Behandlung desselben mit destilliertem Wasser und verschieden konzentrierten *KCl*-Lösungen, welche eine schädigende Einwirkung auf die Muskelsubstanz ausüben, habe ich von einer Methode Gebrauch gemacht, die in den Kreisen der Physiko-Chemiker dürfte auf Interesse rechnen können.

Ich machte zunächst eine analoge Beobachtung, wie seiner Zeit J. Worm-Müller[2]) (1870), und zwar, dass die elektromotorische Kraft einer gegebenen Säurealkalikette, wenn durch verschieden konzentrierte — aber beiderseits einander gleiche — *KCl*-Lösungen abgeleitet, verschiedene Werte zeigt und unter Umständen sogar die Richtung verändern kann, wie z. B. aus der folgenden kleinen Tabelle ersichtlich ist.

Kette	Ableitungsflüssigkeit	Potentialdifferenz in Bezug auf die Säureseite
0·01 *HCl* : 0·01 *NaOH*	0·00001 *KCl*	+ 74 Millivolt
0·01 „ : 0·01 „	0·001 „	+ 22 „
0·01 „ : 0·01 „	0·1 „	— 9 „
0·01 „ : 0·01 „	1·0 „	— 13 „
0·1 „ : 0·1 „	0·00001 „	+ 166 „
0·1 „ : 0·1 „	0·001 „	+ 29 „
0·1 „ : 0·1 „	0·1 „	— 13 „
0·1 „ : 0·1 „	1·0 „	— 19 „

Hieraus ergab sich der Einfluss der Konzentration der Ableitungsflüssigkeit auf die elektromotorische Kraft eines eventuellen „Muskelstromes“.

[1]) Max Oker-Blom, Tierische Säfte und Gewebe in physikalisch-chemischer Beziehung; IV. Mitteilung: Die elektromotorischen Erscheinung am ruhenden Froschmuskel: Pflügers Archiv f. d. ges. Physiologie **84**, 191 (1901).

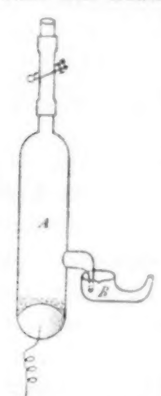
[2]) Ostwald, Lehrb. der allgem. Chemie (2. Aufl.) **2**[1], 837 (1893).

Da es nun bei den genannten Untersuchungen sehr darauf ankam, die Einwirkung der resp. Flüssigkeit auf das elektromotorische Verhalten des Muskels an einer einzigen Berührungsfläche zwischen diesem und jener zu prüfen — während die andere Ableitung vom Muskel vermittelst einer für die Muskelsubstanz möglichst indifferenten *NaCl*-Lösung erzielt wurde —, so war es von Interesse, zuzusehen, wie sich ein einzelner Elektrolyt in stromerzeugender Beziehung verhielt, wenn er zwischen verschieden konzentrierte Lösungen eines und desselben Stoffes eingeschaltet wurde.

Hierzu diente folgende Anordnung:

Die Messung der elektromotorischen Kräfte wurde nach der von Poggendorff angegebenen Kompensationsmethode ausgeführt.

Zur Anwendung kam eine Messbrücke, deren ein Meter langer Draht aus Platiniridium bestand. Als Vergleichsstromquelle diente ein Akkumulator von etwa zwei Volt Spannnung, dessen elektromotorische Kraft durch ein Clark-Element ($= 1{\cdot}4336 - 0{\cdot}0010\ [t^0 - 15]$ Volt) immerfort bestimmt wurde. Als Indikator der Stromrichtung, sowie der erzielten Kompensation wurde ein Lippmannsches Kapillarelektrometer angewandt, und zwar die vom Erfinder ursprünglich angegebene Form mit vertikaler, kegelförmiger Kapillare, welche besonders empfindlich ist. Die Ablesung geschah mittels des Mikroskops bei 80maliger Vergrösserung. Die Ableitung von den auf ihre elektromotorische Thätigkeit zu prüfenden Zusammenstellungen geschah durch zwei $^1/_{10}$ norm. *KCl*-Lösungen gefüllte Ostwaldsche Normalelektroden (Fig. *A*), die, um Polarisation möglichst zu vermeiden, mit einer recht grossen, etwa 8 qcm betragenden Quecksilberoberfläche versehen waren, und deren Form die beifolgende Zeichnung angiebt. Der flüssige Inhalt der Elektroden, dessen Niveau vermittelst des oben am Gummischlauche angebrachten Quetschhahnes reguliert werden konnte, wurde mit den Versuchsflüssigkeiten in Berührung gebracht. Diese wurden von je zwei kleinen, etwa 2 ccm enthaltenden gläsernen Gefässen (den sekundären Elektroden) aufgenommen, deren Form ebenfalls aus Fig. *B* ersichtlich ist. Das eine Ende dieser sekundären Elektroden ist in ein dünnes, nach oben offenes Röhrchen, dessen Lumen einen Durchmesser von etwa 1 mm hat, ausgezogen und hat den Zweck, den darauf vorsichtig applizierten Versuchskörper mit der Versuchsflüssigkeit in Berührung zu bringen. Das andere Ende der sekundären Elektrode nimmt



$^1/_4$ natürl. Grösse

das Endstück des Ausläufers der primären, d. h. der Normalelektrode auf, weshalb es etwas erweitert ist.

Durch die molekulare Konzentration der zum grössten Teile aus *NaCl* bestehenden Gewebesäfte, welche zu etwa 0·1-norm. angeschlagen werden kann, war die Stärke der konzentrierten Ableitungsflüssigkeit gegeben; die schwächere konnte sodann beliebig verdünnt genommen werden.

Zunächst einige Versuche, bei welchen die Ableitungsflüssigkeiten aus *NaCl*-Lösungen bestanden, und die resp. Ketten somit folgende Gestalt hatten:

I. *Hg* 0·1-n. *KCl* | *x*-n. *NaCl* | Versuchskörper | 0·1-n. *NaCl* | 0·1-n. *KCl Hg* II.

Wo der Versuchskörper aus einem reinen chemischen Stoffe bestand, wurde ein Tropfen seiner Lösung vermittelst eines 15 mm langen und 3 mm breiten, durch mehrmaliges Auskochen mit destilliertem Wasser gut ausgewaschenen Fliesspapierstreifens auf den kleinen vertikalen Röhrchen der sekundären Elektroden angebracht.

Eine Kette, deren verdünntere *NaCl*-Lösung 0·00001-norm. war, zeigte, wenn die betreffenden *NaCl*-Lösungen (bei Ausschaltung eines besonderen Versuchskörpers) miteinander in unmittelbare Berührung gebracht wurden, — 20 Millivolt, wobei das Zeichen sich auf die Seite 665 der verdünnteren *NaCl*-Lösung bezieht.

Schalten wir nun zwischen der 0·00001-norm. und der 0·1 norm. *NaCl*-Lösung mit Hilfe des Fliesspapierstreifens einen Tropfen einer Milchsäure- oder KH_2PO_4-Lösung in steigender Konzentration ein, so geben die resp. Ketten folgende Werte:

0·0001-norm.	Milchsäure	— 18	bis	— 13	Millivolt
0·001 - „	„	— 11	„	— 9	„
0·01 - „	„	+ 11	„	+ 15	„
0·1 - „	„	+ 39	„	+ 48	„
1·0 - „	„	+ 76	„	+ 78	„
0·0001- „	KH_2PO_4	— 18	„	— 15	„
0·001 - „	„	— 9	„	— 7	„
0·01 - „	„	+ 15	„	+ 18	„
0·1 - „	„	+ 37	„	+ 39	„
1·0 „ „	„	+ 52	„	+ 54	„

Wir sehen, wie die elektromotorische Kraft der Kette (I→II) bei den grösseren Verdünnungen erst allmählich abnimmt, um zwischen der Verdünnung von 0·001 und 0·01-norm. des eingeschalteten Stoffes ihr Zeichen zu wechseln (I←II) und bei den Konzentrationen 0·1 bis 1·0-norm. die Werte + 49 bis 78, resp. + 37 bis 54 Millivolt anzunehmen.

Mit dem oben Angeführten will ich gezeigt haben, dass die Berührungsfläche zwischen zwei sehr verschieden konzentrierten Lösungen desselben Stoffes besonders geeignet ist, elektromotorische Kräfte entstehen zu lassen, wenn sie auch mit recht kleinen Mengen eines Elektrolyten, dessen Ionen verschieden rasch wandern, verunreinigt wird.

Es lässt sich z. B. das Fliesspapier kaum so gut auswaschen, dass es zwischen sehr verschieden konzentrierten Lösungen eines Stoffes sich als ganz rein erweisen würde; im Gegenteil lässt sich in der Kette meistens ein schwacher Strom in dem Sinne beobachten, dass das Papier mit einem Stoffe verunreinigt ist, dessen Kation schneller wandert, als das Anion.

Um den störenden Einfluss, der von der verschieden grossen Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen des *NaCl* herrührt, möglichst zu eliminieren, wurden bei den folgenden Versuchen statt der *NaCl*-Lösungen solche von *KCl* als Ableitungsflüssigkeit verwendet.

Zur Demonstrierung der besonderen Empfindlichkeit dieses „Ketteninstrumentes“ mögen folgende Beispiele dienen. Zwischen 0·00001 (Seite 665) und 0·1 (Seite 666) norm. *KCl*-Lösung wurden folgende Stoffe in unten angegebener Konzentration vermittelst eines 3 mm breiten und 15 mm langen, gut ausgewaschenen Fliesspapierstreifens eingeschaltet, wobei folgende Potentialdifferenzen in Bezug auf I erzielt wurden:

1·0	-norm.	*HCl*	+ 103	bis	+ 107	Millivolt
0·1	- „	„	+ 54	„	+ 95	„
0·01	- „	„	+ 32		+ 50	„
0·001	- „	„	+ 4	„	+ 7	„
1·0	- „	Milchsäure	+ 84	„	+ 102	„
0·1	- „	„	+ 50	„	+ 62	„
0·01	- „	„	+ 34	„	+ 41	„
0·001	- „	„	+ 6	„	+ 9	„
0·0001	- „	„	+ 2	„	+ 4	„
1·0	- „	H_2KPO_4	+ 35	„	+ 48	„
0·1	- „	„	+ 30	„	+ 38	„
0·01	- „	„	+ 21	„	+ 22	„
0·001	- „	„	+ 4	„	+ 9	„
0·0001	- „	„	+ 2	„	+ 4	„

Wir finden, dass diese drei Stoffe als 0·01-norm. Lösungen noch ganz bedeutende elektromotorische Kräfte erzeugen und als 0·001-norm. Lösungen immer noch der Beobachtung zugänglich sind. Wenn wir bedenken, dass der kleine Fliesspapierstreifen kaum einen ganzen Tropfen nötig hat, um von der entsprechenden Flüssigkeit durchtränkt zu wer-

den, so lassen sich die Stoffmengen, die erforderlich sind, um mit dieser Methode entdeckt zu werden, schätzen. Es stellt sich heraus, dass weniger als 0·00001 g *HCl*, 0·00003 g Milchsäure und 0·00005 g KH_2PO_4 ausreichen, um einen deutlichen Ausschlag zu geben, wenn sie zwischen 0·00001- und 0·1-norm. *KCl*-Lösungen eingeschaltet werden.

Ich lasse hier noch einige Messungen folgen, bei denen die stärkere *KCl*-Lösung möglichst konzentriert oder 4·0-norm. genommen wurden, während die schwächere wie oben 0·00001-norm. war.

1·0 -norm	*HCl*	+ 84	bis	+ 119	Millivolt
0·1 - „	„	+ 48	„	+ 62	„
0·01- „	„	+ 19	„	+ 25	„
0·1 - „	*NaOH*	— 48	„	— 60	„
0·01- „	„	— 12	„	— 14	„

Vergleichen wir diese Ergebnisse mit den früheren in Bezug auf die Werte für die Ketten mit *HCl*-Lösungen, so finden wir, dass dieselben für die entsprechenden Konzentrationen ungefähr gleich sind, obgleich die Konzentration der stärkeren *KCl*-Lösungen bei jenen 40 mal grösser ist als bei diesen. Dies dürfte wohl damit zusammenhängen, dass die 0·1-norm. *KCl*-Lösung, verglichen mit der 0·00001-norm. praktisch schon als unendlich konzentriert angesehen werden kann, und dass daher eine weitere Steigerung ihrer Konzentration von keinem besonderen Einfluss auf die elektromotorische Kraft des Gebildes mehr ist.

Eine Fehlerquelle bei den obigen Messungen steckt — wie oben bemerkt — in der Schwierigkeit, absolut elektrolytenfreies Fliesspapier zu erhalten, sowie darin, dass der Inhalt der sekundären Elektroden längs dem Fliesspapierstreifen von der einen Elektrode nach der anderen überfliessen kann, wenn die resp. Flüssigkeiten in ihnen nicht ganz gleich hoch stehen. Auf diese zwei Umstände sind wohl die wechselnden Werte der erzielten Ergebnisse zurückzuführen.

Was nun die obigen Ergebnisse im allgemeinen betrifft, so ist es ja handgreiflich, dass ihre Grundlage in der von Nernst in der Diffusion der verschieden rasch wandernden Ionen der betreffenden Elektrolyten erkannten Ursache der elektromotorischen Kräfte zu suchen ist. Die Resultate stimmen daher auch approximativ mit den Forderungen der von Nernst und Planck aufgestellten Formeln überein.

Einen analogen Fall haben auch Nernst[1]) und Pauli angeführt:

0·1-norm. *KCl* | 0·1-norm. *HCl* | 0·01-norm. *KCl* | 0·1-norm. *HCl*,
+ 28 Millivolt — — 55 Millivolt + — 1 Millivolt +

[1]) Wied. Ann. **45**, 353 (1892).

welche Kette, nach der Planckschen Formel berechnet, wie auch nach direkter Beobachtung eine elektromotorische Kraft — 28 Millivolt + zeigt.

Es ist somit ersichtlich, dass die Ergebnisse des „Ketteninstrumentes“ mit den genannten Formeln sich in bestem Einklang befinden, und dass der Einfluss der Konzentration eines Kettengliedes auf die von dem Elektrolyte des angrenzenden Gliedes bewirkten elektromotorischen Kräfte in den Formeln zum Ausdruck kommt.

Es fragt sich indessen, wo dieser Einfluss herrührt, und welcher Natur er ist?

Ich habe einige Versuche angestellt, die mir die Antwort scheinen geben zu können. Bei diesen, den obigen sonst ganz analogen Versuchen verwendete ich als Seitenglieder des Versuchskörpers statt verschieden konzentrierter *KCl*-Lösungen solche eines Nichtleiters, und zwar benutzte ich zu diesem Zwecke Mannit.

Das Ketteninstrument war hier also:

I *Hg* 0·1-n. *KCl*	Aqua dest. oder verdünnte Mannitl.	Versuchskörper	1·0-n. Mannit	0·1-n. *KCl Hg* II,

welche Kette bei unmittelbarer Berührung der Seitenglieder nach Ausschaltung des Versuchskörpers ganz stromlos war und somit bewies, dass das Mannit von Verunreinigungen frei war. Das zwar nicht absolut elektrolytenfreie destillierte Wasser war in allen betreffenden Lösungen dasselbe.

Folgende Zusammenstellung zeigt einige mit diesem Instrumente erhaltene Versuchsergebnisse:

Kette			Wanderungsgeschwindigkeit		Potentialdifferenz in Bezug auf 1 Millivolt
I. Seite	Eingeschaltet	II. Seite	Kation	Anion	
Aq dest.	0·1-n. *HCl*-Fliesspapier	1·0-n. Mannit	318	65·9	+ 26
„	0·1-n. *NaHO*-Fliesspapier	1·0-n. „	44·4	174	— 23
„	1·0-n. KH_2PO_4-Fliesspap.	1·0-n. „	65·3	42·3	+ 19
„	0·2-n. Milchsäureagar	1·0-n. „	318	32·9	+ 40
„	Schwache *NaOH*-Agar	1·0-n. „	44·4	174	— 5
0·01-n. Mannit	1·0-n. *HCl*-Fliesspapier	1·0-n. „	318	65·9	+ 42
0·01-n. „	1·0-n. *NaHO*-Fliesspapier	1·0-n. „	44·4	174	— 42

Um mit in elektrolytischer Hinsicht definierbaren Flüssigkeiten zu arbeiten, wurden die Seitenglieder des Ketteninstrumentes bei den unten folgenden Messungen folgendermassen hergestellt. Die sekundäre Elektrode I erhielt eine 0·00001-norm. *KCl*-Lösung; der Inhalt der sekundären Elektrode II war in Bezug auf *KCl* ebenfalls 0·00001-norm., enthielt hierbei aber noch Mannit, und zwar 18·2 auf 100 cm (= 1·0-n.).

Bei unmittelbarer Berührung dieser Flüssigkeiten miteinander erwies sich die Anordnung vollkommen stromlos. Beim Einschalten eines Versuchskörpers, der aus verschieden konzentrierten *HCl*-, resp. *NaOH*-Lösungen bestand, wurden folgende Ergebnisse erzielt:

1·0 -norm. *HCl*	+ 53 bis + 64 Millivolt	
0·1 - „ „	+ 46 „ + 50	„
0·01- „ „	+ 27 „ + 32	„
0·1 - „ *NaOH*	— 46 „ — 47	„
0·01- „ „	— 11 „ — 19	„

Wir finden, dass die mit den Diffusionserscheinungen des Versuchskörpers Hand in Hand gehende Entstehung von elektromotorischen Kräften von der Konzentration des angrenzenden Kettengliedes ganz besonders beeinflusst wird, und zwar unabhängig davon, ob dieses aus einer Lösung eines Elektrolyten oder aus einer solchen eines Nichtelektrolyten besteht.

Die Natur dieses Einflusses scheint mir im folgenden liegen zu müssen.

Nehmen wir an, wir hätten die Kette:

I *Hg* 0·1-n. *KCl*	0·00001-n. *KCl*	1·0-n. *HCl*	0·00001-n. *KCl* 1·0-n. Mannit	0·1-n. *KCl* *Hg* II.

Dem Antrieb ihres der Konzentration entsprechenden osmotischen Druckes folgend, werden das schneller wandernde $H^{\cdot}$ und das ihm langsamer folgende Cl' nach beiden Seiten getrieben. Bei ihrer Diffusion in die angrenzenden Kettenglieder begegnen sie aber Bewegungshindernissen, welche je nach der Konzentration der resp. Flüssigkeiten dieser Glieder verschieden sein werden, und zwar wird eine konzentriertere Flüssigkeit den einwandernden Ionen grössere Reibungswiderstände entgegensetzen. Durch diese Widerstände erleiden die resp. Ionen eine Beeinträchtigung in ihren Wanderungsgeschwindigkeiten, wodurch die Differenz dieser, wie auch sie selber kleiner werden. Beim Diffundieren wird somit das voranrückende *H*-Ion in das kleinere Reibungswiderstände darbietende, verdünntere Kettenglied mit einem grösseren Vorsprung vorangeeilt sein, als dies im konzentrierteren Kettengliede der Fall sein wird. Die Folge hiervon wird sein, dass das *H*-Ion sein positives Potential der verdünnteren Lösung erteilt, während die konzentriertere das Zeichen des langsamer wandernden Ions erhält.

Hierzu will ich noch bemerken, dass wir in den obigen analogen Zusammenstellungen eventuell eine Methode haben könnten, die Bedeutung der Reibung für die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen, bezw. für das Leitvermögen der Elektrolyte für sich allein zu verfolgen.

Da Untersuchungen der angedeuteten Art meinem eigentlichen Arbeitsgebiete zu fern stehen, begnüge ich mich hier, auf sie aufmerksam gemacht zu haben.

Mit dem oben Angeführten sollte hervorgehoben werden, dass eine Zusammenstellung von zwei sehr verschieden konzentrierten Lösungen eines Elekrolyten (am besten ***KCl***) oder auch von zwei sehr verdünnten und gleich stark konzentrierten Lösungen eines Elektrolyten, von denen die eine Lösung zudem möglichst grosse Mengen eines Nichtelektrolyten (z. B. Mannit) enthält, ein sehr empfindliches „Ketteninstrument" darstellen, um kleine Mengen eines anderen Elektrolyten, dessen Ionen verschieden rasch wandern, elektrometrisch zu entdecken, wenn eine Lösung von diesem zwischen den genannten Lösungen eingeschaltet wird.

Über die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in verdünnten Lösungen.

(Untersuchungen aus dem II. chemischen Institut der Universität Berlin.

(Mit 1 Figur im Text.)

Vorbemerkung.

Es hiesse Eulen nach Athen tragen, wenn man heute noch ein Wort über die grosse Wichtigkeit der zuerst von Hittorf ermittelten Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen verlieren wollte. Die Wichtigkeit dieser Konstanten ist seit den klassischen Untersuchungen Hittorfs wesentlich gestiegen, seit Kohlrausch die bekannten merkwürdigen Beziehungen zwischen den Überführungszahlen der Ionen und dem Leitvermögen der aus ihnen bestehenden Elektrolyte aufgedeckt hat; sowie seitdem wir durch die Untersuchungen von Helmholtz und Nernst die Wichtigkeit derselben Konstanten für die Berechnung der elektromotorischen Kräfte von Konzentrationselementen kennen gelernt haben.

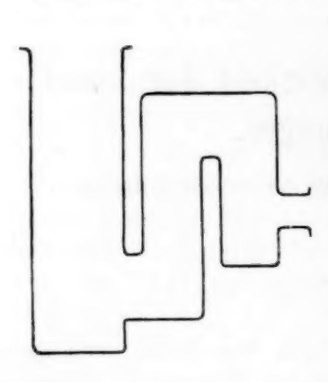
Es war daher schon lange mein Wunsch, für einige der wichtigeren Elektrolyte die Überführungszahlen in verdünnten Lösungen ermitteln zu lassen, um so mehr als Hittorf wegen des damaligen Mangels an geeigneten kräftigen Stromquellen, und wohl auch genügend scharfen analytischen Methoden die verdünnten Lösungen nur wenig berücksichtigen konnte.

Die besagte Aufgabe ist inzwischen durch die umfangreichen, fleissigen Untersuchungen von W. Bein[1]) bearbeitet worden. Allein es schien mir trotzdem eine systematische Neubestimmung der Überführungszahlen nicht überflüssig zu sein, da einige der von Bein benutzten Apparate zu Bedenken Anlass geben, insbesondere aber, da bei

[1]) Diese Zeitschr. 27, 1 (1898).

zahlreichen Messungen mit so überaus schwachen Strömen gearbeitet wurde, dass eine sichere Bestimmung der kleinen Konzentrationsverschiebungen fast an der Grenze des Möglichen lag.

Bei der Wahl der zu benutzenden Apparate mussten nach unseren Erfahrungen alle Ausflussapparate von vornherein ausgeschlossen werden, da sie zu schwankenden und unsicheren Resultaten führten. Ferner stellte es sich als wünschenswert heraus, alle Gasentwickelungen, sei es an der Anode oder der Kathode, zu verhindern. Durch den aufsteigenden Gasstrom entstehen ganz unkontrollierbare Strömungen in der Flüssigkeit, wodurch die Resultate in der empfindlichsten Weise getrübt werden. Es hat sich bei unseren Arbeiten der dem Lenzschen Apparat nachgebildete Apparat von Hopfgartner[1]) vortrefflich bewährt. Ein kleinerer, für die Untersuchung konzentrierter Lösungen geeigneter Apparat ist in der nebenstehenden Figur schematisch dargestellt.



Der Apparat besteht aus einem Kolben *A* von der Form der bekannten Erlenmeyerschen Kolben, der unten seitlich mit einem Tubulus *G* zur Aufnahme der Anode versehen ist. Die letztere besteht je nach der Natur des zu untersuchenden Elektrolyten aus einem Silber-, Kupfer-, Zink- oder Kadmiumstab, an welchen ein Kupferdraht angelötet ist. Derselbe wird in ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr *a* mittels feinsten Siegelwachses eingekittet, wobei dafür Sorge zu tragen ist, dass der in das Rohr hineinragende Teil des Metallstabes mit einer dichten Schicht des Siegelwachses überzogen ist. Der angelötete Kupferdraht reicht bis an die Biegung des Rohres, das behufs Herstellung eines sicheren Kontaktes mit Quecksilber angefüllt wird. In das Quecksilber taucht man einen übersponnenen Kupferdraht, über den dann ein das obere Ende des Glasrohres *a* eng umschliessender Gummischlauch gezogen wird. In den Tubulus *G* wurde die so hergerichtete Anode mittels eines gut schliessenden Gummipfropfens eingesetzt. Für die Wägungen wird der Gummischlauch, sowie der Draht entfernt und das Glasrohr *a* durch einen Gummiverschluss geschlossen, wie man dieselben für Verbrennungsapparate etc. benutzt.

---

[1]) Diese Zeitschr, **25,** 115 (1898).

Bein hat auf einen Versuchsfehler hingewiesen, der durch die Bildung basischer Salze an den Zink- und Kadmiumanoden sogar in sauern Flüssigkeiten (!) verursacht sein soll. Wir haben nach diesen basischen Salzen zu wiederholten Malen gesucht, haben aber nie eine Spur derselben finden können, falls man die Kadmiumstäbe genügend sauber hält und die Zinkstäbe schwach amalgamiert.

In den oberen Schliff des Kolbens *A* wird der leicht gefettete Schliff des *U*-Rohres *U* eingesetzt. Dasselbe ist an seiner tiefsten Stelle mit einem Ansatz und dem Glashahn *n* versehen. Der oben erwähnte Teil *K* des *U*-Rohres ist zur Aufnahme der Kathode bestimmt. Als Kathode benutzen wir ein kleines, auf vier Füssen stehendes Glasschälchen *k*, dessen unterer Teil mit Quecksilber gefüllt wird. Über das Quecksilber schichtet man die konzentrierte Auflösung von Kupfernitrat oder eines anderen Elektrolyten mit leicht amalgamierbarem Kation, je nach der Natur des zu untersuchenden Elektrolyten.

Behufs Herstellung des Kontaktes wird in das Quecksilber am Boden des Schälchens ein in die Glasröhre *e* eingekitteter Kupferdraht eingesenkt. Die beiden Öffnungen 1 und 2 des *U*-Rohres werden mit gut schliessenden Gummistopfen verschlossen, durch welche etwas weitere, unmittelbar unter dem Stopfen abgeschnittene kurze Glasröhren geführt sind, um die nötige Führung der Kathode, sowie des mit einem langen Stiel versehenen Schliffes *S* zu sichern.

Der Gang eines Versuches ist folgender:

Der sorgfältig gesäuberte und getrocknete Kolben *A* wird nach Einsetzen der Anode mit ihrem Verschluss, sowie des eingeschliffenen Glasstöpsels *P* gewogen. Hierauf wird das *U*-Rohr eingesetzt, der Schliff *S* gehoben und von 1 her die zu elektrolysierende Lösung vorsichtig eingefüllt, bis ihr Niveau 1 bis 2 cm in den Kathodenraum hineinragt. Darauf wird das Schälchen eingesetzt und die zu elektrolysierende Lösung vorsichtig über die in dem Schälchen befindliche konzentrierte Lösung geschichtet. Es gelingt das ausserordentlich leicht, wenn man auf der konzentrierten Lösung eine dünne, mit der Lösung befeuchtete Korkscheibe schwimmen lässt, auf die man dann die aufzuschichtende Lösung aus einer Pipette tropfen lässt. Man erhält so eine vollkommen scharfe Trennungsschicht zwischen den beiden Lösungen. Nachdem man mittels der Pipette den ganzen Kathodenraum bis etwa zu dem in der Figur angedeuteten Niveau gefüllt hat, führt man die beiden Elektroden ein und stellt den ganzen Apparat in eine grosse, mit Wasser gefüllte Wanne, um während des Stromdurchganges die Temperatur

konstant halten zu können. Alle nachstehenden Versuchsresultate beziehen sich auf eine Temperatur von 18—19°.

Als Stromquelle wurde die Leitung der hiesigen Elektrizitätswerke benutzt. Vor dem Überführungsapparat war ein Silbervoltameter in den Stromkreis eingeschaltet. Hatte sich in demselben die genügende Menge Silber abgeschieden, so wurde der Strom unterbrochen und die Anodenflüssigkeit durch vorsichtiges Niedersenken des Schliffes *S* von der übrigen Lösung getrennt. Hierauf wird der ganze Apparat aus dem Wasserbad herausgehoben und sorgfältig abgetrocknet. Man entfernt dann das durch den Schliff *S* verschlossene *U*-Rohr, nimmt mit einer sauberen und trockenen Pipette einige Kubikzentimeter von der oberen Schicht der in dem Anodengefäss enthaltenen Lösung vorsichtig ab, trocknet den Schliff sorgfältig mit reinem Fliesspapier, schliesst das Anodengefäss durch den eingeschliffenen Glasstöpsel und stellt es zur Wägung beiseite.

Aus dem *U*-Rohr lässt man zunächst durch den Hahn *n* die gesamte Kathodenflüssigkeit abfliessen, bis die beiden abwärts gerichteten Schenkel des Rohres vollkommen entleert sind. Hierauf lüftet man über einem trockenen Wägeglas mit eingeschliffenem Glasstöpsel den Schliff *S* und lässt die Lösung aus dem vertikal aufwärts gerichteten Schenkel des *U*-Rohres abfliessen. Diese Lösungsschicht — die sogenannte neutrale Schicht — muss bei gutem Verlauf des Versuches dieselbe Zusammensetzung haben wie die ursprüngliche Lösung.

Das Anodengefäss wird dann gewogen, die in demselben enthaltene Flüssigkeit durch kräftiges Schütteln gut durchgemischt und dann analysiert.

Der beschriebene Apparat, der für die Untersuchung von verdünnten Lösungen in grösseren Dimensionen hergestellt wurde, um mehr Analysenmaterial zu gewinnen, hat sich bis jetzt in allen Fällen vortrefflich bewährt. Nur für sehr bewegliche Ionen, wie die Wasserstoffionen in Säuren, oder die sehr verdünnten Lösungen, zu denen wir im weiteren Verlaufe der Untersuchung herabstiegen, reicht er nicht aus. Es traten Konzentrationsverschiebungen in der neutralen Schicht ein, die die Versuche scheitern liessen. Diese Schwierigkeit liess sich leicht durch eine Modifikation des Anodengefässes überwinden, wodurch der Weg von der Anode zu der neutralen Schicht verlängert wurde. Der Apparat wird durch die schematische Zeichnung (S. 674) unmittelbar verständlich sein.

Auf die grösstmögliche Genauigkeit der Analysen wurde grosse Sorgfalt verwendet. Analysen, die stärker als 0·1—0·15 % des Wertes

voneinander abweichen, sind für die Ermittelung von Überführungszahlen nicht brauchbar. Denn da die letzteren immer aus der Differenz von zwei in der Regel nicht sehr weit auseinander liegenden Konzentrationen berechnet werden, so liegt es auf der Hand, wie grosse Abweichungen in dem Schlussresultat kleine, kaum vermeidliche Analysenfehler bedingen.

Das Silber wurde nach Volhard mittels Rhodanammonium titriert, das Kupfer elektrolytisch bestimmt, eine Methode, die bei gehöriger Sorgfalt der Ausführung einen hohen Grad der Genauigkeit ermöglicht.

Da es sich im übrigen zunächst um die Untersuchung von Halogenverbindungen handelte, so musste die Methode von Volhard ausgearbeitet werden. Es hat sich das folgende Verfahren als das am sichersten zum Ziele führende ergeben.

Man lässt zu der abgewogenen Menge der neutralen Lösung $^1/_{20}$-norm. Silbernitratlösung aus der Bürette zutropfen, rührt um und setzt der Fällung 3—4 ccm reiner konzentrierter Salpetersäure zu. Die Flüssigkeit wird dann unter häufigem Umrühren auf dem Wasserbade 1 bis $1^1/_2$ Stunden erwärmt, bis sich das Halogensilber vollkommen abgesetzt und die überstehende Flüssigkeit vollkommen geklärt hat. Nach dem Abkühlen filtriert man durch ein kleines, gut ausgewaschenes Filter die klare Flüssigkeit ab, wäscht das Chlorsilber mit mässig warmem Wasser aus, lässt das Filtrat abkühlen und titriert dann nach Zusatz von 12—14 Tropfen einer konzentrierten Lösung von Eisenammoniakalaun das überschüssige Silbernitrat mit einer $^1/_{20}$-norm. Lösung von Rhodanammonium zurück. Es ist unbedingt nötig, das Halogensilber durch Erwärmen in die schwer lösliche, pulverige Modifikation überzuführen, und die Filtration vorsichtig auszuführen, denn jede Verunreinigung des Filtrats mit Chlorsilber macht ein scharfes Zurücktitrieren des überschüssigen Silbernitrats unmöglich. Der Farbenumschlag wird unscharf, und die Schlussfarbe bleibt nicht stehen. Bei Einhaltung der obigen Vorsichtsmassregeln tritt der Farbenumschlag auf den Tropfen genau ein, und die Färbung ist bleibend. Es gelingt so, bis zu $^1/_{150}$-norm. Lösungen hinab die Analysen mit grosser Schärfe durchzuführen.

Für die Silberlösung und die Rhodanlösung wurde nur das Verhältnis ermittelt, der Titer der Silberlösung wurde mit reinem Kaliumchlorid gestellt.

Für die möglichste Reinheit der zur Verwendung kommenden Präparate wurde Sorge getragen. Um die Volumkonzentration der einzelnen Lösungen bestimmen zu können, wurden die Dichten der-

selben mittels Sprengelscher Pyknometer bei 18° ermittelt. Die Dichten beziehen sich alle auf Wasser von 4° als Einheit, die Wägungen sind auf den luftleeren Raum reduziert.

Als Atomgewichte bei den stöchiometrischen Rechnungen wurden durchgängig die auf $O = 16{\cdot}00$ bezogenen angewendet.

Was die Berechnung der Überführungszahlen aus den Ergebnissen der Analysen anbelangt, so braucht darauf hier nicht näher eingegangen zu werden, da die Untersuchungen von Hittorf in jedermanns Händen sind.

So viel über die allgemeinen Methoden, spezielle Angaben werden bei den einzelnen Elektrolyten ihren passenden Platz finden.

Hans Jahn.

Chlorwasserstoffsäure

(bearbeitet von Herrn **P. Bogdan**).

Die Analysen der ursprünglichen Lösungen, sowie die der neutralen Schichten wurden acidimetrisch ausgeführt, die Anodenflüssigkeiten wurden nach Volhard analysiert. Als Anode diente ein schwach amalgamierter Zinkstab. (Siehe Tabelle 1, Seite 679 und 680.)

Salpetersäure

(bearbeitet von Herrn **Bukschnewski**).

Als Anode diente ein Feinsilberstab. Die Analysen der Anodenflüssigkeiten wurden in der Weise ausgeführt, dass man das von der Anode gelöste Silber durch eine Kochsalzlösung fällte und die Menge der Salpetersäure in dem Filtrat acidimetrisch ermittelte. Die ursprünglichen Lösungen, sowie die neutralen Schichten wurden direkt acidimetrisch analysiert. (Siehe Tabelle 2, Seite 682 und 683.)

Kaliumchlorid

(bearbeitet von Herrn **P. Bogdan**).

Das Salz wurde durch zweimaliges Umkrystallisieren gereinigt. Eine gewichtsanalytische Untersuchung des getrockneten Salzes ergab:

47·56 % Chlor
47·51 % „
Mittel: 47·54 % Chlor,

Tabelle 1. *HCl*.

Dichte der Lösung bei $\frac{18^0}{4^0}$	Volumen der Lösung, welches das Mol.-Gew. enthält	Analysen der ursprünglichen Lösung. % HCl		Analysen der neutralen Schicht % HCl	Abgeschiedene Silbermenge im Voltameter	Analysen der Anodenflüssigkeit. % Cl		Gewicht in g der Anodenflüssigkeit ohne Zn	Überführungszahl des Wasserstoffs	
		Einzelanalysen % HCl	Mittel % HCl			Einzelanalysen % Cl	Mittel % Cl		Einzelne Versuche U_H	Mittel U_H
				0·1127	0·3735	0·1129 0·1132	0·1131	639·01	0·822	
0·99921	32·34	0·1129 0·1127 0·1128	0·1128	0·1128	0·4817	0·11395 0·11400	0·11400	641·51	0·825	0·823
				0·1128	0·5493	0·11476 0·11473	0·11474	636·52	0·821	
				0·074452	0·4975	0·07679 0·07678	0·07679	635·48	0·826	
0·99889	49·06	0·074356 0·074438 0·074409	0·074401	0·074504	0·4796	0·07662 0·07672	0·07667	635·16	0·825	0·828
				0·074401	0·4596	0·07627 0·07631	0·07629	636·84	0·833	
				0·051425	0·3666	0·05336 0·05334	0·05335	636·01	0·822	
0·99887	70·99	0·051363 0·051414 0·051466	0·051414							0·823
				0·051466	0·2842	0·05259 0·05258	0·05259	636·15	0·823	

Dichte der Lösung bei $\frac{18^0}{4^0}$	Volumen der Lösung, welches das Mol.-Gew. enthält	Analysen der ursprünglichen Lösung. % *HCl*		Analysen der neutralen Schicht % *HCl*	Abgeschiedene Silbermenge im Voltameter	Analysen der Anodenflüssigkeit % *Cl*		Gewicht in g der Anodenflüssigkeit ohne *Zn*	Überführungszahl des Wasserstoffs	
		Einzelanalysen % *HCl*	Mittel % *HCl*			Einzelanalysen % *Cl*	Mittel % *Cl*		Einzelne Versuche U_H	Mittel U_H
				0·04547	0·3793	0·04770 0·04774	0·04772	636·04	0·823	
0·99885	80·20	0·04551 0·04547 0·04554	0·04551	0·04554	0·4485	0·04827 0·04825	0·04826	634·93	0·827	0·827
				0·04554	0·4576	0·04824 0·04822	0·04823	637·74	0·831	
				0·03522	0·2962	0·03689 0·03693	0·03691	636·95	0·827	
0·99882	103·53	0·03528 0·03522 0·03528	0·03526	0·03533	0·3514	0·03733 0·03724	0·03729	637·67	0·833	0·828
				0·03523	0·3537	0·03744 0·03754	0·03749	634·30	0·825	
0·99875	110·25	0·03374 0·03383 0·03377	0·03378	0·03389	0·2655	0·03529 0·03522	0·03525	637·11	0·824	
				0·03286	0·3674	0·03511 0·03512	0·03512	637·37	0·830	0·825
0·99873	111·27	0·03286 0·03280 0·03278	0·03281	0·03285	0·2233	0·03394 0·03398	0·03396	636·63	0·822	

Mittel 0·826

während der Formel 47·52% Chlor entsprechen. Das Salz konnte also als hinreichend rein angesprochen werden. Als Anode diente bei der Elektrolyse sämtlicher Alkalisalze ein amalgamierter Zinkstab.

(Siehe Tabelle 3, Seite 684.)

Natriumchlorid

(bearbeitet von Herrn **P. Bogdan**).

Das Salz wurde behufs Reinigung aus einer gesättigten Lösung durch gasförmige Chlorwasserstoffsäure ausgefällt und scharf getrocknet.

Die Gewichtsanalyse ergab:

60·62% Chlor
60·59% „
Mittel: 60·61% Chlor,

während der theoretische Wert 60·60% Chlor beträgt.

(Siehe Tabelle 4, Seite 685.)

Kaliumbromid

(bearbeitet von Herrn **P. Bogdan**).

Die Untersuchung dieses Salzes bot ein besonderes Interesse, da die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen desselben noch nicht genau bekannt ist. Hittorf hatte bei seinen Versuchen mit allerlei Schwierigkeiten zu kämpfen, die er auf die Zersetzung des Salzes durch den atmosphärischen Sauerstoff schob. Denselben Schwierigkeiten begegneten auch wir, namentlich bei der Untersuchung verdünnterer Lösungen. Dieselben liessen sich durch sorgfältiges Auskochen des für die Herstellung der Lösungen bestimmten destillierten Wassers im Vakuum umgehen.

Das Salz war durch zweimaliges Umkrystallisieren gereinigt worden. Die Gewichtsanalyse des getrockneten Salzes ergab:

66·99% Brom
66·95% „
Mittel: 66·97% Brom.

Kalium (als Sulfat gewogen): 32·73%,
demnach beträgt das Verhältnis:

$$\frac{\%\, Br}{\%\, K} = 2{\cdot}0464,$$

während der theoretische Wert dieses Verhältnisses 2·0424 ist.

(Siehe Tabelle 5, Seite 686.)

Tabelle 2. HNO_3.

Dichte der Lösung bei $\frac{18^\circ}{4^\circ}$	Volumen der Lösung, das ein Mol.-Gew. enthält	Analysen der ursprünglichen Lösung		Analysen der neutralen Schicht % HNO_3	Abgeschiedene Silbermenge im Voltameter	Analysen der Anodenflüssigkeit		Gewicht der Anodenflüssigkeit	Überführungszahl des Wasserstoffs	
		Einzelanalysen % HNO_3	Mittel % HNO_3			Einzelanalysen % HNO_3	Mittel % HNO_3		Einzelwerte	Mittel
1·0070	4·01	1·5602 1·5620 1·5615	1·5612	1·5616	2·9566	1·1004 1·1005	1·1005	319·874	0·832	0·830
		1·5608 1·5609	1·5609	1·5608	3·8163	1·0176 1·0164	1·0170	346·94	0·827	
1·0027	8·25	0·76270 0·76178 0·76150	0·76199	0·76170	1·6907	0·52059 0·52096	0·52078	343·44	0·829	0·832
				0·76233	0·6939	0·66211 0·66251	0·66231	344·50	0·835	
				0·76213	0·6702	0·66699 0·66656	0·66678	347·69	0·832	
1·0010	16·39	0·38451 0·38423 0·38444	0·38439	0·38473	0·9787	0·24528 0·24542	0·24535	343·66	0·832	0·830
				0·38411	0·4981	0·31319 0·31341	0·31330	342·58	0·829	
				0·38399	0·4147	0·32501 0·32495	0·32498	340·77	0·830	
0·99959	32·10	0·19644 0·19647 0·19656	0·19647	0·19660	0·4541	0·13200 0·13184	0·13192	340·82	0·827	0·829
				0·19640	0·5960	0·11164 0·11172	0·11168	341·29	0·829	
				0·19667	0·4422	0·13394 0·13388	0·13391	343·68	0·830	

		0·099465 0·099384 0·099425	0·099425	0·099454	0·3809	0·045610 0 045617	0·045614	343·88	0·830	
0·99905	63·44			0·099444	0·3321	0·052064 0·052098	0·052081	341·48	0·832	0·830
		0·099331 0·099325	0·099328	0·099236	0·3092	0·055436 0·055435	0·055436	340·80	0·828	
				0·066425	0·2410	0·032293 0·032277	0·032285	341·78	0·829	
0·99892	95·03	0·066482 0·066407 0·066444	0·066445	0·066419	0·1892	0·039764 0·039706	0·039735	344·61	0·827	0·829
				0·066356	0·2537	0·030428 0·030411	0·030420	341·93	0·831	
				0·052892	0·3378	0·030337 0·030365	0·030351	729·10	0·831	
0·99885	119·72	0·052832 0·052858 0·052848	0·052846	0·052800	0·1598	0·042167 0·042194	0·042181	728·91	0·828	0·830
				0·052866	0·2463	0·037097 0·037099	0·037098	757·19	0·832	
				0·042027	0·2129	0·027885 0·027852	0·027869	729·43	0·829	
0·99885	150·22	0·042005 0·042030 0·042018	0·042018	0·042076	0·1969	0·028942 0·028925	0·028934	729·63	0·830	0·829
				0·042031	0·1966	0·028946 0·028928	0·028937	729·37	0·829	

Mittel 0·830

Tabelle 3. *KCl*.

Dichte der Lösung $\frac{18^0}{4^0}$	Volumen der Lösung, welches das Mol.-Gew. enthält	Analysen der ursprünglichen Lösung. % KCl		Analysen der neutralen Schicht % KCl	Ab-geschiedene Silbermenge im Voltameter	Analysen der Anoden-flüssigkeit. % Cl		Gewicht der Anoden-flüssigkeit in g ohne Zn	Überführungszahl des Kaliums	
		Einzel-analysen % KCl	Mittel % KCl			Einzel-analysen % Cl	Mittel % Cl		Einzelne Versuche U_K	Mittel U_K
1·00034	29·59	0·25148 0·25148	0·25148	0·25168	0·4398	0·1308 0·1310	0·1309	639·19	0·494	0·495
				0·25126	0·7067	0·13782 0·13788	0·13785	637·95	0·495	
0·99950	60·92	0·12250 0·12252 0·12254	0·12252	0·12250	0·5031	0·070754 0·700740	0·070747	661·73	0·498	0·498
				0·12254	0·4166	0·068627 0·068650	0·068638	660·98	0·496	
				0·12260	0·4156	0·068597 0·068464	0·06853	661·89	0·499	
0·99927	88·86	0·083973 0·084049	0·084011	0·083901	0·2887	0·047103 0·047110	0·047106	660·34	0·499	0·498
				0·083943	0·3655	0·049060 0·049035	0·049047	658·58	0·499	
				0·083594	0·3810	0·049494 0·049509	0·049501	658·72	0·495	
0·99914	120·05	0·062184 0·062209	0·062197	0·061868	0·3803	0·039112 0·039121	0·039116	659·04	0·495	0·497
				0·061860	0·3072	0·037338 0·037328	0·037333	657·48	0·496	
				0·062280	0·3405	0·038067 0·038051	0·038059	658·89	0·499	

Mittel 0·497

Tabelle 4. *NaCl*.

Dichte der Lösung $\frac{18^0}{4^0}$	Volumen der Lösung, welches das Mol.-Gew. enthält	Analysen der ursprünglichen Lösung		Analysen der neutralen Schicht	Ab-geschiedene Silbermenge im Voltameter	Analysen der Anoden-flüssigkeit		g-Gewicht der Anoden-flüssigkeit ohne Zn	Überführungszahl des Natriums	
		Einzel-analysen % $NaCl$	Mittel % $NaCl$	% $NaCl$		Einzel-analysen % Cl	Mittel % Cl		Einzelne Versuche U_{Na}	Mittel U_{Na}
1·0002	28·11	0·20815 0·20812	0·20813	0·20810	0·4125	0·13748 0·13746	0·13747	718·96	0·396	0·395
				0·20767	0·5426	0·14036 0·14028	0·14032	737·93	0·394	
		0·20738 0·20762 0·20749	0·20750	0·20746	0·5108	0·13952 0·13931	0·13942	740·33	0·394	
0·99939	57·91	0·10115 0·10108 0·10102	0·10108	0·10111	0·3015	0·069566 0·069538	0·069552	718·86	0·397	0·397
				0·10104	0·4518	0·073591 0·073564	0·073568	725·18	0·397	
				0·10108	0·3450	0·070447 0·070500	0·070474	740·44	0·397	
0·99908	90·35	0·064812 0·064830 0·064775	0·064806	0·064850	0·3120	0·047664 0·047645	0·047660	735·89	0·397	0·396
				0·064879	0·2374	0·045781 0·045781	0·045781	722·93	0·396	
				0·064810	0·3016	0·047369 0·047384	0·047376	637·91	0·395	
0·99899	116·62	0 050165 0·050229 0·050265	0·050216	0·050224	0·2395	0·036891 0·036862	0·036876	737·29	0·295	0·395
				0·050271	0·2411	0·036935 0·036914	0·036924	737·60	0·395	
				0·050277	0·1803	0·035293 0·035328	0·035310	734·90	0·394	

Mittel 0·396

Tabelle 5. *KBr*.

Dichte der Lösung $\frac{18^0}{4^0}$	Volumen der Lösung, welches das Mol.-Gew. enthält	Analyse der ursprünglichen Lösung. % KBr		Analysen der neutralen Schicht % KBr	Abgeschiedene Silbermenge im Voltameter	Analysen der Anodenflüssigkeit. % Br		g-Gewicht der Anodenflüssigkeit ohne Zn	Überführungszahl des Kaliums	
		Einzelanalysen % KBr	Mittel % KBr			Einzelanalysen % Br	Mittel % Br		Einzelne Versuche U_K	Mittel U_K
1·00129	29·23	0·40369 0·40341 0·40351	0·40354	0·40369	0·5436	0·30188 0·30128	0·30158	661·26	0·495	0·494
				0·40324	0·5679	0·30323 0·30332	0·30327	660·66	0·493	
1·00126	29·28	0·39907 0·39919	0·39913	0·39830	0·3395	0·28708 0·28692	0·28700	660·47	0·497	0·497
				0·21701	0·4171	0·16910 0·16898	0·16904	659·44	0·498	
1·00004	55·39	0·21674 0·21656	0·21665	0·21687	0·4364	0·16972 0·16978	0·16975	670·63	0·495	0·496
				0·21635	0·2848	0·16161 0·16141	0·16151	662·57	0·494	
0·99958	91·90	0·12962 0·12970	0·12966	0·12961	0·2694	0·10062 0·10071	0·10067	735·37	0·497	
0·99965	85·26	0·13976 0·13973	0·13975	0·13974	0·2978	0·10914 0·10910	0·10912	729·98	0·493	0·495
0·99956	93·77	0·12707 0·12700	0·12704	0·11708	0·2447	0·097763 0·097791	0·097777	733·48	0·494	

Mittel 0·496

Das Bromkalium wurde auch in wässerig-alkoholischen Lösungen untersucht. Der Alkoholgehalt der Gemische wurde aus der Dichte mit Hilfe der Tabelle von Mendelejeff interpoliert.

Bezüglich der Analyse dieser wässerig-alkoholischen Lösungen ist zu bemerken, dass die Volhardsche Methode nur dann zu scharfen Resultaten führt, wenn der Alkohol durch vorsichtiges Eindampfen der Lösungen in Platinschalen auf dem Wasserbade vertrieben ist.

(Siehe Tabelle 6, Seite 688 und 689.)

Natriumbromid

(bearbeitet von den Herren **Bogdan** und **Oppenheimer**).

Das Salz wurde zweimal umkrystallisiert. Die Gewichtsanalyse einer nicht vollständig getrockneten Probe ergab:

68·29% Brom
68·35% „
Mittel: 68·32% Brom.

Natrium (als Sulfat gewogen): 19·70%,
demnach ergiebt sich das Verhältnis:

$$\frac{\%\,Br}{\%\,Na} = 3{\cdot}469,$$

während der theoretische Wert dieses Verhältnisses 3·468 ist. Auch hier musste für die verdünnteren Lösungen luftfreies Wasser als Lösungsmittel verwendet werden.

Die in Tabelle VII zusammengestellten Versuchsdaten sind von Herrn Bogdan, die in Tabelle VIII von Herrn Oppenheimer ermittelt worden. Die beiden Versuchsreihen führten zu nahezu identischen Resultaten. (Siehe Tabelle 7, 8, Seite 689, 690, 691.)

Lithiumchlorid

(bearbeitet von Herrn **Goldhaber**).

Das verwendete Lithiumchlorid enthielt Spuren von Natrium, eine Verunreinigung, die kaum zu entfernen ist.

(Siehe Tabelle 9, Seite 691, 692, 693.)

Silbernitrat

(bearbeitet von Herrn **Berliner**).

Die Silberbestimmungen wurden nach der bekannten Methode von Volhard ausgeführt, und zwar unter Benutzung einer ca. $^1/_{20}$-norm. Lösung von Rhodanammonium.

Tabelle 6. *KBr* (Alkohol).

a. Alkohol ca. 25 %.

Dichte des Lösungsmittels $\frac{20^0}{4^0}$	Dichte der Lösung $\frac{18^0}{4^0}$	Volumen der Lösung, welches das Mol.-Gew. enthält	Analysen der ursprünglichen Lösung		Analysen der neutralen Schicht % KBr	Ag im Voltameter	Analysen der Anodenflüssigkeit		g-Gewicht der Anodenflüssigkeit ohne Zn	Überführungszahl des Kaliums	
			Einzelanalysen % KBr	Mittel % KBr			Einzelanalysen % Br	Mittel % Br		Einzelne Versuche U_K	Mittel U_K
0·96127 25·4 %	0·90765	14·65	0·84004 0·84010 0·84068	0·84027	0·84040	0·4092	0·58526 0·58507	0·58516	713·80	0·499	0·500
					0·84090	0·6490	0·59774 0·59748	0·59761	715·28	0·500	
	0·96760	16·39	0·75070 0·75108	0·75089	0·74976	0·3004	0·52053 0·51995	0·52024	683·57	0·500	
0·96127 25·4 %	0·96525	29·55	0·41766 0·41745 0·41734 0·41789	0·41759	0·41750	0·4033	0·30122 0·30119	0·30120	712·37	0·500	0·500
					0·41936	0·4456	0·30353 0·30349	0·30351	711·65	0·498	
					0·41917	0·4795	0·30558 0·30520	0·30529	702·57	0·502	
0·96153 25·2 %	0·96373	57·90	0·21335 0·21358	0·21347	0·21313	0·2528	0·15639 0·15634	0·15636	712·32	0·508	0·503
					0·21422	0·2450	0·15609 0·15625	0·15617	700·77	0·502	
0·96149 25·2 %	0·96338	89·80	0·13772 0·13764	0·13768	0·13804	0·1600	0·10067 0·10070	0·10069	711·21	0·508	0·504
					0·13856	0·1765	0·10152 0·10150	0·10151	713·34	0·501	
										Mittel	0·502

b. Alkohol ca. 50 %.

b. Alkohol ca. 50 %.

0·91427 49·9 %	0·92106	15·20	0·84788 0·84840 0·84774	0·84801	0·84766	0·3093	0·58547 0·58598	0·58572	680·70	0·508	0·506
					0·84868	0·3301	0·58705 0·58691	0·58698	679·77	0·504	
					0·84870	0·3512	0·58824 0·58835	0·58830	680·42	0·506	
0·91407 50·0 %	0·91856	30·06	0·43009 0·43034	0·43022	0·43139	0·2882	0·30449 0·30455	0·30452	678·85	0·497	0·497
					0·45691	0·2633	0·32081 0·32072	0·32076	678·62	0·499	
0·91445 49·8 %	0·91922	28·31	0·45668 0·45643	0·45656	0·45748	0·2574	0·32062 0·32060	0·32061	678·73	0·495	
										Mittel	0·501

Tabelle 7. *NaBr*.

Dichte der Lösung $\frac{18^0}{4^0}$	Volumen der Lösung, welches das Mol.-Gew. enthält	Analysen der ursprünglichen Lösung		Analysen der neutralen Schicht % *NaBr*	Abgeschiedene Silbermenge im Voltameter	Analysen der Anodenflüssigkeit		g-Gewicht der Anodenflüssigkeit ohne *Zn*	Überführungszahl des Natriums	
		Einzelanalysen % *NaBr*	Mittel % *NaBr*			Einzelanalysen % *Br*	Mittel % *Br*		Einzelne Versuche U_{Na}	Mittel U_{Na}
0·99991	64·09	0·16084 0·16062	0·16073	0·16085	0·2268	0·13839 0·13842	0·13840	739·10	0·395	0·397
				0·16076	0·2367	0·13897 0·13913	0·13905	739·55	0·396	
				0·16003	0·2281	0·13835 0·13845	0·13840	740·16	0·399	
0·99934	121·03	0·085134 0·085204	0·085167	0·085191	0·2110	0·078847 0·078865	0·078856	740·82	0·393	0·395
0·99934	108·70	0·094832 0·094825	0·094828	0·095718	0·2080	0·086096 0·086102	0·086099	739·20	0·397	
0·99916	160·67	0·064101 0·064158 0·064245	0·064168	0·06370	0·1358	0·058014 0·058033	0·058023	738·31	0·395	
									Mittel	0·396

Tabelle 8. *NaBr*.

Dichte der Lösung bei $\frac{18^0}{4^0}$	Volumen der Lösung, welches ein Mol.-Gew. enthält	Analysen der ursprünglichen Lösung		Analysen der neutralen Schicht % *NaBr*	Abgeschiedene Silbermenge im Voltameter	Analysen der Anodenflüssigkeit		g-Gewicht der Anodenflüssigkeit	Überführungszahl des Natriums	
		Einzelanalysen % *NaBr*	Mittel % *NaBr*			Einzelanalysen % *Br*	Mittel % *Br*		Einzelwerte	Mittel
				0·33239	0·5503	0·29119 0·29133	0·29126	736·83	0·394	
1·0003	31·01	0·33215 0·33240 0·33205	0·33220	0·33212	0·5296	0·28979 0·28993	0·28986	736·83	0·394	0·393
				0·33238	0·5827	0·29315 0·29329	0·29322	736·85	0·392	
				0·17200	0·3574	0·15536 0·15544	0·15540	733·29	0·394	
0·99879	59·91	0·17214 0·17224 0·17208	0·17215	0·17195	0·3716	0·15609 0·15623	0·15616	733·80	0·396	0·395
				0·17235	0·3418	0·15444 0·15430	0·15437	735·66	0·394	
				0·10708	0·3097	0·10170 0·10182	0·10176	741·81	0·397	
0·99828	96·30	0·10722 0·10712 0·10710	0·10715	0·10728	0·3252	0·10286 0·10276	0·10281	739·48	0·395	0·395
				0·10705	0·3165	0·10229 0·10221	0·10225	742·18	0·394	

				0·08597	0·2983	0·08468 0·08476	0·08472	739·48	0·394	
0·99809	120·15	0·08595 0·08587 0·08588	0·08590	0·08583	0·3025	0·08494 0·08498	0·08496	737·90	0·395	0·394
				0·08582	0·2978	0·08465 0·08475	0·08470	740·66	0·394	
				0·06309	0·2536	0·06469 0·06457	0·06463	738·32	0·392	
0·99788	163·48	0·06306 0·06302 0·06293	0·06301	0·06305	0·2421	0·06387 0·06377	0·06382	739·07	0·396	0·394
				0·06301	0·2616	0·06513 0·06505	0·06509	738·50	0·393	

Mittel 0·394

Tabelle 9. *LiCl.*

Dichte der Lösung bei $\frac{18^0}{4^0}$	Volumen der Lösung, welches ein Mol.-Gew. enthält	Analysen der ursprünglichen Lösung		Analysen der neutralen Schicht % *Cl*	Abgeschiedene Silbermenge im Voltameter	Analysen der Anodenflüssigkeit		g-Gewicht der Anodenflüssigkeit	Überführungszahl des Lithiums	
		Einzelanalysen % *Cl*	Mittel % *Cl*			Einzelanalysen % *Cl*	Mittel % *Cl*		Einzelwerte	Mittel
					0·6567	0·93673 0·93575	0·93625	329·14	0·297	
1·0050	3·96	0·89004 0·89122	0·89093	0·89156	0·6063	0·93612 0·93558	0·93585	331·598	0·302	0·300
					0·9098	0·95250 0·95190	0·95220	334·443	0·302	

Dichte der Lösung bei $\frac{18^0}{4^0}$	Volumen der Lösung, welches ein Mol.-Gew. enthält	Analysen der ursprünglichen Lösung		Analysen der neutralen Schicht % *Cl*	Abgeschiedene Silbermenge im Voltameter	Analysen der Anodenflüssigkeit		g-Gewicht der Anodenflüssigkeit	Überführungszahl des Lithiums	
		Einzelanalysen % *Cl*	Mittel % *Cl*			Einzelanalysen % *Cl*	Mittel % *Cl*		Einzelwerte	Mittel
1·0018	8·02	0·44167 0·44140	0·44154	0·44165	0·7879	0·49503 0·49473	0·49488	332·095	0·309	0·312
					0·7091	0·48860 0·48865	0·48863	334·913	0·314	
					0·7946	0·49518 0·49490	0·49504	331·853	0·312	
1·0013	15·99	0·22163 0·22168	0·22166	0·22163	0·4709	0·25312 0·25328	0·25320	333·136	0·316	0·316
					0·5171	0·25649 0·25640	0·25645	332·827	0·314	
					0·4662	0·25293 0·25266	0·25280	332·623	0·319	
0·99944	31·93	0·11104 0·11119	0·11112	0·11111	0·5100	0·14484 0·14491	0·14488	331·722	0·329	0·330
					0·5308	0·14622 0·14608	0·14615	330·968	0·332	
					0·3727	0·13583 0·13587	0·13585	330·639	0·329	
0·99921	47·94	0·073990 0·074100	0·074000	0·073950	0·4502	0·10347 0·10347	0·10347	334·110	0·330	0·333
					0·4789	0·10556 0·10557	0·10557	332·104	0 332	
					0·4575	0·10477 0·10478	0·10478	329·519	0·337	

					0·4432	0·085832 0·085846	0·085839	330·081	0·327	
0·99907	63·24	0·056101 0·056181	0·056141	0·056120	0·4476	0·085470 0·085540	0·085555	334·059	0·332	0·328
					0·4902	0·087616 0·087676	0·087646	334·494	0·325	
					0·3931	0·069164 0·069164	0·069164	348·640	0·331	
0·99895	79·87	0·044480 0·044430	0·044455	0·044490	0·3770	0·069432 0·069492	0·069462	336·385	0·330	0·329
					0·3891	0·069058 0·069075	0·069057	543·792	0·326	
					0·3748	0·059605 0·059594	0·059600	343·680	0·328	
0·99888	99·79	0·035577 0·035557	0·035567	0·035560	0·3927	0·060721 0·060699	0·060710	343·151	0·330	0·330
					0·3986	0·060787 0·060769	0·060778	346·430	0·332	
					0·3309	0·050311 0·050332	0·050322	347·058	0·328	
0·99887	120·23	0·029526 0·029513	0·029520	0·29527	0·3119	0·049379 0·049401	0·049390	343·538	0·333	0·332
					0·3266	0·050364 0·050372	0·050368	342·531	0·334	

Da sich das Silber an der Kathode leicht in dendritischen und schwammigen Gebilden abscheidet, die herabfallen und Mischungen der Flüssigkeitsschichten herbeiführen, so wurde als Kathode das oben besprochene Quecksilberschälchen benutzt. Über dem Quecksilber befand sich eine konzentrierte Auflösung von Kupfernitrat, über die dann die Silbernitratlösung geschichtet wurde. Die Silberanode wurde, um das stets entstehende Superoxyd von der zu analysierenden Flüssigkeit fern zu halten, mit gehärtetem Filtrierpapier umwickelt

(Siehe Tabelle 10, Seite 695).

Baryumchlorid

(bearbeitet von Herrn **Bukschnewski**).

Das für die Messungen bestimmte Baryumchlorid wurde durch Umkrystallisieren gereinigt. Die Analysen wurden nach der Volhardschen Methode ausgeführt. Als Anode diente ein schwach amalgamierter Zinkstab. (Siehe Tabelle 11, Seite 696.)

Kadmiumchlorid

(bearbeitet von den Herren **Goldhaber** und **Bukschnewski**).

Das für die Ermittelung der Überführungszahlen bestimmte Salz wurde analytisch auf seine Reinheit geprüft. Zwei Chlorbestimmungen ergaben einen Gehalt von:

33·78% Chlor
33·72% „
Mittel: 33·75% Chlor.

Eine weitere Probe desselben Präparates wurde durch Abrauchen mit Schwefelsäure in das Sulfat verwandelt und letzteres nach vorsichtigem Glühen gewogen. Es ergaben sich:

$$53{\cdot}33\,\%\ Cd,$$

demnach stellt sich das Atomverhältnis zu:

$$Cd : Cl_2 = 1 : 1{\cdot}999.$$

Das Salz war also vollkommen rein.

Bei der Elektrolyse der Kadmiumsalze diente als Anode ein Kadmiumstab. (Siehe Tabelle 12, Seite 697 und 698.)

Für drei hochverdünnte Lösungen desselben Präparates erhielt Herr Bukschnewski die folgenden Resultate.

(Siehe Tabelle 13. Seite 699).

Tabelle 10. $AgNO_3$.

Dichte der Lösung bei $\frac{18^0}{4^0}$	Volumen der Lösung, das ein Mol.-Gew. enthält	Analysen der ursprünglichen Lösung: Einzelanalysen % $AgNO_3$	Analysen der ursprünglichen Lösung: Mittel % $AgNO_3$	Analysen der neutralen Schicht % $AgNO_3$	Abgeschiedene Silbermenge im Voltameter	Analysen der Anodenflüssigkeit: Einzelanalysen % $AgNO_3$	Analysen der Anodenflüssigkeit: Mittel % $AgNO_3$	Gewicht der Anodenflüssigkeit	Überführungszahl des Silbers: Einzelwerte	Überführungszahl des Silbers: Mittel
1·00740	29·97	0·56665 0·56683	0·56674	0·56726	0·4033	0·67567 0·67557	0·67562	307·423	0·469	0·472
				0·56440	0·4168	0·66720 0·66720	0·66720	330·904	0·471	
		0·56311 0·56273	0·56292	0·56246	0·4338	0·67311 0·67326	0·67319	323·014	0·475	
0·99853	60·21			0·28365	0·3987	0·38943 0·38959	0·38951	309·824	0·471	0·472
		0·28283 0·28262	0·28272	0·28306	0·4074	0·38955 0·38770	0·38863	319·772	0·470	
				0·28295	0·2773	0·35622 0·35627	0·35625	312·083	0·473	
0·99775	89·99	0·18972 0·18945	0·18958	0·18984	0·4162	0·30236 0·30249	0·30243	308·726	0·467	0·470
					0·3788	0·29341 0·29336	0·29339	304·204	0·469	
		0·18932 0·18927	0·18930	0·18951	0·3438	0·29007 0·29030	0·29019	323·634	0·473	
0·99731	119·47			0·14250	0·1967	0·16666 0·16656	0·16661	697·016	0·472	0·468
		0·14263 0·14267	0·14265	0·14267	0·1888	0·16539 0·16539	0·16539	696·812	0·466	
				0·14271	0·1822	0·16456 0·16452	0·16454	699·693	0·465	
0·99680	213·51	0·080003 0·079916	0·079959	0·079749	0·1009	0·091106 0·091113	0·091110	700·011	0·474	0·474

Tabelle 11. $BaCl_3$.

Dichte der Lösung bei $\frac{18^0}{4^0}$	Volumen der Lösung, das ein Mol.-Gew. enthält	Analysen der ursprünglichen Lösung		Analysen der neutralen Schicht % $BaCl_2$	Abgeschiedene Silbermenge im Voltameter	Analysen der Anodenflüssigkeit		Gewicht der Anodenflüssigkeit	Überführungszahl des Chlors	
		Einzelanalysen % $BaCl_2$	Mittel % $BaCl_2$			Einzelanalysen % Cl_2	Mittel % Cl_2		Einzelwerte	Mittel
				0·34581	0·4711	0·12910 0·12918	0·12914	730·02	0·542	
1·00155	60·16	0·34581 0·34556 0·34567	0·34581	0·34536	0·4478	0·12855 0·12866 0·12861	0·12859	730·45	0·544	0·543
				0·34590	0·4648	0·12903 0·12897	0·12900	730·54	0·543	
				0·17445	0·3785	0·068638 0·068603	0·068621	729·33	0·546	
1·00004	119·52	0·17421 0·17426 0·17433	0·17427	0·17443	0·3807	0·068751 0·068683	0·068717	730·19	0·549	0·548
				0·17432	0·3464	0·067504 0·067528	0·067516	761·65	0·550	
				0·11637	0·3433	0·048185 0·048098	0·048142	728·74	0·552	
0·99953	179·12	0·11629 0·11637 0·11636	0·11634	0·11622	0·3177	0·047472 0·047499	0·047486	729·82	0·552	0·553
				0·11631	0·3165	0·047469 0·047491	0·047480	729·00	0·554	
				0·081965	0·2846	0·034986 0·034972	0·034979	730·01	0·555	
0·99924	254·58	0·081919 0·081865	0·081892	0·081884	0·2689	0·034568 0·034582	0·034575	730·24	0·554	0·554
				0·081959	0·2733	0·034630 0·034662	0·034646	730·06	0·554	
				0·059854	0·2075	0·025484 0·025468	0·025476	729·95	0·551	
0·99903	348·18	0·059752 0·059740	0·059746	0·059826	0·2090	0·025545 0·025545	0·025545	728·17	0·553	0·553
				0·059787	0·1955	0·025248 0·025195	0·025222	729·32	0·555	

Tabelle 12. $CdCl_2$.

Dichte der Lösung bei $\frac{18^0}{4^0}$	Volumen der Lösung, das ein Mol.-Gew. enthält	Analysen der ursprünglichen Lösung		Analysen der neutralen Schicht % *Cd*	Abgeschiedene Silbermenge im Voltameter	Analysen der Anodenflüssigkeit		Gewicht der Anodenflüssigkeit	Überführungszahl des Kadmiums	
		Einzelanalysen % *Cd*	Mittel % *Cd*			Einzelanalysen % *Cd*	Mittel % *Cd*		Einzelwerte	Mittel
1·0087	15·87	0·70173 0·70143	0·70158	0·70185	0·5974	0·75568 0·75550	0·75559	324·578	0·428	0·429
					0·8867	0·78182 0·78160	0·78171	325·049	0·427	
					0·8582	0·77792 0·77835	0·77813	326·319	0·431	
1·0053	23·99	0·46472 0·46490	0·46481	0·46487	0·9918	0·55446 0·55438	0·55442	324·578	0·430	0·431
					0·9793	0·55270 0·55326	0·55298	324·315	0·432	
					0·9805	0·55319 0·55318	0·55319	324·303	0·432	
1·0036	31·99	0·34912 0·34898 0·34907 0·34914	0·34908	0·31948	1·0514	0·44422 0·44440	0·44431	323·485	0·431	0·432
					1·0660	0·44525 0·44519	0·44537	323·382	0·433	
					1·1041	0·44876 0·44851	0·44863	325·535	0·431	
1·0019	47·92	0·23346 0·23345	0·23345	0·23375	0·9888	0·32267 0·32263	0·32265	326·174	0·430	0·429
					0·9667	0·32225 0·32228	0·32226	322·109	0·427	

Dichte der Lösung bei $\frac{18^0}{4^0}$	Volumen der Lösung, das ein Mol.-Gew. enthält	Analysen der ursprünglichen Lösung		Analysen der neutralen Schicht % *Cd*	Abgeschiedene Silbermenge im Voltameter	Analysen der Anodenflüssigkeit		Gewicht der Anodenflüssigkeit	Überführungszahl des Kadmiums	
		Einzelanalysen % *Cd*	Mittel % *Cd*			Einzelanalysen % *Cd*	Mittel % *Cd*		Einzelwerte	Mittel
					0·7753	0·24743 0·24739	0·24741	325·704	0·431	
1·0012	63·08	0·17739 0·17748	0·17744	0·17747	0·8196	0·25158 0·25154	0·25156	324·856	0·431	0·431
					0·8032	0·25019 0·25008	0·25013	325·142	0·431	
					0·8235	0·21523 0·21523	0·21523	325·482	0·429	
1·00065	79·70	0·14054 0·14057	0·14056	0·14110	0·7858	0·21154 0·21162	0·21158	326·219	0·430	0·431
					0·8802	0·22052 0·22060	0·22056	323·802	0·433	
					0·6837	0·17461 0·17460	0·17461	324·359	0·429	
·0·025	99·77	0·11232 0·11229	0·11231	0·11270	0·6741	0·17378 0·17344	0·17362	324·561	0·430	0·430
					0·6695	0·17325 0·17316	0·17320	323·348	0·432	
					0·5967	0·14799 0·14800	0·14800	324·016	0·428	
1·00001	119·89	0·093442 0·093534	0·093490	0·093685	0·5831	0·14688 0·14690	0·14689	326·211	0·425	0·427
					0·6083	0·14822 0·14829	0·14826	329·238	0·428	

Tabelle 13. $CdCl_2$.

Dichte der Lösung bei $\frac{18^0}{4^0}$	Volumen der Lösung, welches ein Mol.-Gew. enthält	Analysen der ursprünglichen Lösung		Analysen der neutralen Schicht	Abgeschiedene Silbermenge im Voltameter	Analysen der Anodenflüssigkeit		g-Gewicht der Anodenflüssigkeit	Überführungszahl des Kadmiums	
		Einzelanalysen % $CdCl_2$	Mittel % $CdCl_2$	% $CdCl_2$		Einzelanalysen % Cl	Mittel % Cl		Einzelwerte	Mittel
				0·10352	0·3063	0·056910 0·056875	0·056893	340·89	0·432	
0·99941	176·82	0·10351 0·10349	0·10350	0·10348	0·2405	0·053219 0·053252	0·053236	342·13	0·431	0·432
				0·10344	0·2713	0·054686 0·054657	0·054672	346·34	0·433	
				0·077409	0·2556	0·043991 0·044050	0·044021	341·84	0·430	
0·99920	230·88	0·077455 0·077503	0·077479	0·077552	0·2555	0·043989 0·043963	0·043976	342·94	0·430	0·430
				0·077548	0·2709	0·044835 0·044791	0·044813	342·71	0·430	
				0·058655	0·2151	0·034511 0·034514	0·034513	341·38	0·430	
0·99906	312·37	0·058631 0·058585	0·058608	0·058612	0·2962	0·035154	0·035154	340·65	0·429	0·430
				0·058531	0·2350	0·035605 0·035610	0·035608	340·92	0·430	

Kadmiumbromid

(bearbeitet von den Herren **Goldhaber** und **Bukschnewski**).

Das für die Ermittelung der Überführungszahlen bestimmte Präparat wurde in derselben Weise wie das Chlorid auf seine Reinheit geprüft.

Zwei Brombestimmungen ergaben:

52·23 % Brom
52·26 % „
Mittel: 52·25 % Brom.

Ferner lieferten 2·1672 g des Präparates nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure und vorsichtigem Glühen 1·4722 g Sulfat, woraus sich der Kadmiumgehalt zu: 36·70 %
berechnet. Für das Atomverhältnis der beiden Bestandteile ergiebt sich demnach: $Cd : Br = 1 : 2{\cdot}000$.

Das Präparat war also rein (siehe Tabelle 14, Seite 701, 702, 703).

Die Bestimmungen der Überführungszahl des Kadmiums in vier noch verdünnteren Lösungen, welche Herr Bukschnewski ausführte, ergaben mit grosser Annäherung denselben Wert (Tabelle 15, Seite 704).

Wie diese Bestimmungen erweisen, sinken die Überführungszahlen des Kadmiums langsam mit steigender Verdünnung. Man wird wohl kaum fehl gehen, wenn man dieses abnorme Verhalten auf eine langsam vorschreitende Hydrolyse des Salzes zurückführt.

Kadmiumjodid

(bearbeitet von den Herren **Redlich** und **Bukschnewski**).

Das für die Herstellung der Lösungen bestimmte Salz wurde in derselben Weise wie das Chlorid und das Bromid auf seine Reinheit geprüft. Zwei Jodbestimmungen ergaben:

69·21 % Jod
69·20 % „
Mittel: 69·21 % Jod.

Ferner lieferten 2·0267 g des Jodids nach Abrauchen mit Schwefelsäure und vorsichtigem Glühen: 1·1542 g $CdSO_4$, woraus sich der Kadmiumgehalt des Präparates zu 30·77 %
berechnet. Demnach erhält man das Atomverhältnis:

$$Cd : J = 1 : 1{\cdot}993.$$

Das Salz kann also als rein betrachtet werden.

Eine von B. Redlich mit konzentrierteren Lösungen ausgeführte Versuchsreihe ergab für die Überführungszahl des Kadmiums die folgenden Werte (siehe Tabelle 16, Seite 705).

Tabelle 14. $CdBr_2$.

Dichte der Lösung bei $\frac{18^0}{4^0}$	Volumen der Lösung, das ein Mol.-Gew. enthält	Analysen der ursprünglichen Lösung		Analysen der neutralen Schicht °/₀ *Cd*	Abgeschiedene Silbermenge im Voltameter	Analysen der Anodenflüssigkeit		Gewicht der Anodenflüssigkeit	Überführungszahl des Kadmiums	
		Einzelanalysen °/₀ *Cd*	Mittel °/₀ *Cd*			Einzelanalysen °/₀ *Cd*	Mittel °/₀ *Cd*		Einzelwerte	Mittel
					1·1694	5·3869 5·3834	5·3851	121·633	0·216	
1·1143	1·99	5·0440 5·0437	5·0439	5·0438	1·1973	5·3838 5·3872	5·3854	123·924	0·221	0·218
					1·1614	5·3796 5·3788	5·3792	123·635	0·217	
					0·8296	2·8835 2·8863	2·8849	118·695	0·349	
1·0569	3·98	2·6638 2·6626	2·6632	2·6667	0·8642	2·8905 2·8915	2·8910	119·036	0·353	0·350
					0·8450	2·8950 2·8942	2·8946	116·004	0·347	
					0·5598	1·5129 1·5146	1·5137	111·740	0·400	
1 0279	8·00	1·3635 1·3640	1·3637	1·3641	0·7483	1·5622 1·5619	1·5621	113·789	0·397	0·399
					0·7308	1·5586 1·5585	1 5586	112·261	0·401	

Dichte der Lösung bei $\frac{18^{0}}{4^{0}}$	Volumen der Lösung das ein Mol.-Gew. enthält	Analysen der ursprünglichen Lösung		Analysen der neutralen Schicht % Cd	Abgeschiedene Silbermenge im Voltameter	Analysen der Anodenflüssigkeit		Gewicht der Anodenflüssigkeit	Überführungszahl des Kadmiums	
		Einzelanalysen % Cd	Mittel % Cd			Einzelanalysen % Cd	Mittel % Cd		Einzelwerte	Mittel
1·0182	11·99	0·91747 0·91722	0·91735	0·91855	0·8419	1·1353 1·1350	1·1352	112·459	0·425	0·423
					0·8443	1·1382 1·1381	1·1382	112·115	0·420	
					0·8151	1·1357 1·1361	1·1359	108·406	0·425	
1·0134	16·01	0·69100 0·69077	0·69089	0·69102	1·0243	0·78000 0·77982	0·77991	336·003	0·427	0·430
					1·0104	0·77895 0·77920	0·77907	332·699	0·431	
					1·0962	0·78649 0·78719	0·78683	330·865	0·431	
1·0082	23·99	0·46327 0·46364	0·46341	0·46506	1·1571	0·56440 0·56480	0·56460	331·836	0·433	0·433
					0·9919	0·55091 0·55065	0·55078	331·711	0·432	
					1·1256	0·56214 0·56228	0·56221	331·592	0·433	
1·0060	32·02	0·34797 0·34800	0·34799	0·34824	0·9864	0·43445 0·43435	0·43440	330·974	0·435	0·434
					1·0584	0·45286 0·45287	0·45287	293·596	0·434	
					1·2672	0·45868 0·45910	0·45889	332·533	0·432	

					0·7159	0·29665 0·29663	0·29664	327·198	0·432	
1·0035	48·02	0·23256 0·23247	0·23252	0·23263	0·7349	0·29825 0·29838	0·29831	327·659	0·432	0·431
					0·7143	0·29623 0·29632	0·29628	329·943	0·430	
					0·7309	0·24843 0·24842	0·24843	292·687	0·431	
1·0023	63·88	0·17503 0·17506	0·17504	0·17517	0·7051	0·23906 0·23888	0·23896	327·512	0·426	0·430
					0·7331	0·24173 0·24186	0·24180	322·294	0·432	
					0·7310	0·20686 0·20681	0·20684	323·239	0·431	
1·0016	79·75	0·14026 0·14034	0·14030	0·14030	0·7019	0·20974 0·20968	0·20971	325·185	0·428	0·431
					0·7098	0·20460 0·20469	0·20465	322·620	0·434	
					0·7228	0·17877 0·17890	0·17884	321·365	0·428	
1·0001	99·95	0·11202 0·11203	0·11203	0·11236	0·7137	0·17775 0·17776	0·17776	322·475	0·426	0·427
					0·7495	0·18088 0·18098	0·18093	322·632	0·427	

Tabelle 15. $CdBr_2$

Dichte der Lösung bei $\frac{18^0}{4^0}$	Volumen der Lösung, das ein Mol.-Gew. enthält	Analysen der ursprünglichen Lösung		Analysen der neutralen Schicht % $CdBr_2$	Abgeschiedene Silbermenge im Voltameter	Analysen der Anodenflüssigkeit		Gewicht der Anodenflüssigkeit	Überführungszahl des Kadmiums	
		Einzelanalysen % $CdBr_2$	Mittel % $CdBr_2$			Einzelanalysen % Br	Mittel % Br		Einzelwerte	Mittel
1·0005	119·75	0·22729 0·22726	0·22728	0·22745	0·2803	0·16784 0·16782	0·16783	341·66	0·433	0·433
				0·22728	0·2786	0·16746 0·16752	0·16749	341·44	0·434	
				0·22728	0·3125	0·17183 0·17175	0·17179	341·65	0·433	
0·99992	179·01	0·15223 0·15205 0·15213	0·15214	0·15226	0·2568	0·12110 0·12104	0·12107	341·69	0·429	0·429
				0·15231	0·2520	0·12037 0·12041	0·12039	341·55	0·431	
				0·15210	0·2578	0·12131 0·12125	0·12128	341·08	0·428	
0·99956	240·12	0·11302 0·11290	0·11296	0·11306	0·2520	0·097690 0·097666	0·097678	341·46	0·426	0·427
				0·11302	0·2386	0·096032 0·096004	0·096018	340·9[illegible]	0·427	
				0·11285	0·2448	0·096645 0·096674	0·096660	342·19	0·427	
0·99934	299·23	0·091090 0·091045	0·091068	0·091187	0·2642	0·086253 0·086233	0·086243	342·68	0·426	0·426
				0·090988	0·2224	0·080957 0·080876	0·080917	344·44	0·426	
				0·091076	0·2260	0·081176 0·081147	0·081162	346·44	0·426	

Tabelle 16. CdJ_2.

Dichte der Lösung bei $\frac{18^0}{4^0}$	Volum der Lösung, welches ein Mol.-Gewicht enthält	Analysen der ursprünglichen Lösung °/₀ *Cd*	Analysen der neutralen Schicht °/₀ *Cd*	Abgeschiedene Silbermenge im Voltameter	Analyse der Anodenflüssigkeit °/₀ *Cd*	Gewicht der Anodenflüssigkeit	Überführungszahl des Kadmiums: Einzelwerte	Überführungszahl des Kadmiums: Mittel
1·0737	4·02	2·5974	2·5962	1·0834 0·7521 0·8854	2·9760 2·8576 2·9537	138·225 138·073 116·207	— 0·040 0·006 0·022	— 0·003
1·0362	8·01	1·3565	1·3442 1·3486	0·7204 1·0364 0·9538	1·5658 1·4942 1·4863	137·945 303·209 395·023	0·062 0·082 0·080	0·075
1·0231	12·42	0·8820	0·8820	0·9963 1·0048	1·0096 1·0135	300·798 299·924	0·235 0·211	0·223
1·0176	16·06	0·6858	0·6865	1·0046 1·3185 1·2071	0·8094 0·8460 0·8160	299·088 297·047 337·754	0·274 0·288 0·281	0·281
1·0113	24·43	0·4500	0·4502	0·9970 0·9978	0·5657 0·5654	289·400 289·687	0·342 0·344	0·343
1·0082	32·20	0·3452 0·3464	—	1·1476 1·0538 1·2912	0·4731 0·4615 0·4734	287·338 287·936 319·440	0·375 0·380 0·387	0·381
1·0050	48·25	0·2311	0·2311	0·8936 0·9604 0·8032	0·3196 0·3264 0·3121	307·136 305·750 301·916	0·409 0·407 0·406	0·407
1·0036	63·78	0·1751	0·1751	0·6888 0·8228 0·6796	0·2425 0·2550 0·2402	302·980 304·373 306·940	0·425 0·427 0·430	0·427
1·0025	80·20 80·66	0·1394 0·1386	—	0·5217 0·5714 0·5061	0·1895 0·1936 0·1868	301·670 303·190 301·700	0·439 0·443 0·443	0·442
1·0018 1·0000	96·20 107·26	0·1163 0·0830	0·1164	0·5239 0·6513 0·4649	0·1654 0·1777 0·1255	305·675 301·460 316·140	0·446 0·450 0·442	0·446

Tabelle 17. CdJ_2.

Dichte der Lösung bei $\frac{18^0}{4^0}$	Volum der Lösung, das ein Mol.-Gew. enthält	Analysen der ursprünglichen Lösung		Analysen der neutralen Schicht $^0/_0$ CdJ_2	Abgeschiedene Silbermenge im Voltameter	Analysen der Anodenflüssigkeit		Gewicht der Anodenflüssigkeit	Überführungszahl des Kadmiums	
		Einzelanalysen $^0/_0$ CdJ_2	Mittel $^0/_0$ CdJ_2			Einzelanalysen $^0/_0$ J	Mittel $^0/_0$ J		Einzelwerte	Mittel
1·0038	60·90	0·59915 0·59863	0·59889	0·59879	0·2853	0·47136 0·47086	0·47111	343·56	0·421	0·422
				0·59924	0·3102	0·47603 0·47563	0·47586	342·75	0·424	
				0·59931	0·2921	0·47184 0·47189	0·47187	347·75	0·420	
1·0012	121·00	0·30201 0·30185	0·30193	0·30218	0·2390	0·25492 0·25505	0·25499	341·40	0·442	0·442
				0·30206	0·2422	0·25560 0·25545	0·25553	342·12	0·442	
				0·30167	0·2439	0·25572 0·25582	0·25577	341·92	0·443	
1·0003	180·94	0·20225 0·20228	0·20227	0·20254	0·2128	0·18080 0·18087	0·18084	341·83	0·443	0·442
					0·2118	0·18084 0·18073	0·18079	341·26	0·442	
				0·20218	0·2060	0·17995 0·17987	0·17991	340·52	0·440	
0·99979	270·02	0·13560 0·13561	0·13561	0·13573	0·1814	0·12865 0·12860	0·12863	342·19	0·443	0·444
				0·13560	0·1964	0·13147 0·13151	0·13149	341·27	0·444	
0·99969	300·40	0·12186 0·12195	0·12191	0·12180	0·2041	0·12370 0·12372	0·12371	341·31	0·441	0·442
				0·12201	0·2024	0·12328 0·12319	0·12324	341·31	0·443	

Es gelang dann Herrn Bukschnewski, die Überführungszahl des Kadmiums in noch wesentlich verdünnteren Auflösungen des Jodids zu ermitteln. (Siehe Tabelle 17, Seite 706.)

Kadmiumsulfat
(bearbeitet von Herrn **Redlich**).

Das durch Umkrystallisieren gereinigte Salz wurde mit einer Kadmiumanode elektrolysiert. Über das als Kathode dienende Quecksilber wurde eine sehr konzentrierte Auflösung von Kadmiumsulfat geschichtet. Die Analysen wurden durch Eindampfen der Lösungen in Platinschälchen und vorsichtiges Glühen ausgeführt. Das Glühen wurde mehrmals wiederholt, bis vollkommene Konstanz des Gewichts eingetreten war.

(Siehe Tabelle 18, Seite 708.)

Kupfersulfat
(bearbeitet von Herrn **Metelka**).

Das Salz wurde durch zweimaliges Umkrystallisieren gereinigt. Die gewöhnlichen Verunreinigungen, insbesondere Eisen und Zink, konnten nicht nachgewiesen werden.

Die Kupferbestimmungen wurden auf elektrolytischem Wege unter Beobachtung der üblichen Vorsichtsmassregeln ausgeführt. Als Anode diente ein Stab reinsten Elektrolytkupfers.

(Siehe Tabelle 19, Seite 709, 710, 711).

In der nachfolgenden kleinen Tabelle sind die von der Konzentration unabhängigen Grenzwerte der Überführungszahlen des Kations mit den Resultaten anderer Beobachter verglichen:

		Beobachter
Salzsäure	u_H = 0·826	*Bogdan*
	0·786	*Hittorf*
	0·833	*Bein*
Salpetersäure	u_H = 0·830	*Bukschnewski*
	0·855	*G. Wiedemann*
Kaliumchlorid	u_K = 0·497	*Bogdan*
	0·495	*Hittorf*
	0·497	*Kuschel*
	0·495	*Bein*
Kaliumbromid	u_K = 0·496	*Bogdan*

(Fortsetzung siehe Seite 712.)

Tabelle 18. $CdSO_4$.

Dichte der Lösung bei $\frac{18^0}{4^0}$	Volumen der Lösung, das ein Mol.-Gew. enthält	Analyse der ursprünglichen Lösung % $CdSO_4$	Analyse der neutralen Schicht % Cd	Abgeschiedene Silbermenge im Voltameter	Analyse der Anodenflüssigkeit % Cd	Gewicht der Anodenflüssigkeit	Überführungszahl des Kadmiums: Einzelwerte	Überführungszahl des Kadmiums: Mittel
1·1916	1·00	17·432		1·5687 1·6290 1·7406	9·7085 9·7150 9·7922	156·566 156·389 136·245	0·247 0·261 0·255	0·254
1·0968	2·00	9·4873		0·6894 0·7192 1·0987	5·2422 5·2495 5·3616	167·856 169 298 142·543	0·307 0·293 0·281	0·294
1·0485	3·99	4·9774		0·6553 0·8857 1·0337 0·8770	2·8393 2·8985 2·9290 2·8970	136·108 136·419 137·105 135·085	0·328 0·316 0·329 0·320	0·323
1·0238	7·99	2·5454		0·9908 0·9773 0·9822	1·6155 1·6146 1·6147	133·772 133·529 134·013	0·344 0·339 0·340	0·341
1·0155	11·96	1·7135 = 0·9227 Cd	0·9216	0·7200 0·5781 0·7360	1·0993 1·0666 1·1035	133·600 133·074 133·072	0·356 0·349 0·358	0·354
1·0114	15·92	1·2930		0·5574 0·5642	0·8342 0·8327	132·770 133·958	0·357 0·367	0·362
1·0072	24·02	0·8613 = 0·4638 Cd 0·8598	0·4637	0·5552 0·4885 0·7918	0·6012 0·5826 0·5544	130·850 132·455 284·160	0·370 0·373 0·362	0·368
1·0050	32·05	0·6463 = 0·3480 Cd	0·3482	1·1088 1·0470 1·1090	0·4717 0·4687 0·4755	288·853 279·985 282·269	0·374 0·373 0·369	0·372
1·0029	48·07	0·4313 = 0·2325 Cd	0·2325	1·1670 1·1522 1·1214	0·3633 0·3620 0·3568	286·41 285·93 286·201	0·378 0·377 0·383	0·379

Tabelle 19. $CuSO_4$.

Dichte der Lösung bei $\frac{18^0}{4^0}$	Volumen der Lösung, das ein Mol.-Gew. enthält	Analysen der ursprünglichen Lösung		Analysen der neutralen Schicht % Cu	Abgeschiedene Silbermenge im Voltameter	Analysen der Anodenflüssigkeit		Gewicht der Anodenflüssigkeit	Überführungszahl des Kupfers	
		Einzelanalysen % Cu	Mittel % Cu			Einzelanalysen % Cu	Mittel % Cu		Einzelwerte	Mittel
					0·8649	1·6366 1·6390	1·6378	125·525	0·321	
1·0382	4·08	1·5063 1·5041	1·5052	1·5068	0·9239	1·6410 1·6430	1·6420	126·138	0·341	0·328
					1·0192	1·6590 1·6614	1·6602	126·123	0·323	
					0·6734	0·8871 0·8855	0·8868	132·045	0·323	
1·0193	7·93	0·7868 0·7874	0·7871	0·7880	0·8870	0·9163 0·9171	0·9167	132·282	0·331	0·328
					0·8979	0·9184 0·9188	0·9186	131·953	0·330	
					0·8686	0·6344 0·6336	0·6340	130·816	0·369	
1·0121	12·20	0·51509 0·51516 0·51506	0·5151	0·5160	0·9594	0·6496 0·6505	0·6500	130·288	0·370	0·366
					0·7242	0·6177 0·6185	0·6181	131·053	0·359	

Dichte der Lösung bei $\frac{18^0}{4^0}$	Volumen der Lösung, welches ein Mol.-Gew. enthält	Analysen der ursprünglichen Lösung		Analysen der neutralen Schicht % *Cu*	Abgeschiedene Silbermenge im Voltameter	Analysen der Anodenflüssigkeit		g-Gewicht der Anodenflüssigkeit	Überführungszahl des Kupfers	
		Einzelanalysen % *Cu*	Mittel % *Cu*			Einzelanalysen % *Cu*	Mittel % *Cu*		Einzelwerte	Mittel
					1·1301	0·4647 0·4655	0·4651	290·114	0·375	
1·0089	16·00	0·3943 0·3937 0·3943	0·3941	0·3956	0·8458	0·4416 0·4424	0·4420	322·215	0·374	0·373
					0·9223	0·4540 0·4228	0·4534	286·202	0·370	
					0·9132	0·3151 0·3155	0·3153	322·938	0·374	
1·0055	24·01	0·2633 0·2637 0·2636	0·2635	0·2639	0·9460	0·3163 0·3168	0·3165	326·968	0·374	0·374
					0·9368	0·3155 0·3157	0·3156	329·106	0·375	
					0·9915	0·2543 0·2547	0·2545	321·274	0·376	
1·0037	32·00	0·1980 0·1979 0·1984	0·1980	0·1982	0·9992	0·2547 0·2551	0·2549	322·309	0·374	0·376
					1·0362	0·2641 0·2637	0·2639	286·805	0·378	

1·0021	47·69	0·1332 0·1330 0·1330	0·1331	0·1333	1·0072	0·1984 0·1984	0·1984	282·272	0·376	0·375
					1·0450	0·1997 0·2007	0·2002	286·152	0·375	
					0·9095	0·1918 0·1920	0·1919	283·991	0·375	
1·0012	65·44	0·09710 0·09700 0·09714	0·9708	0·9743	0·8874	0·1539 0·1543	0·1541	285·738	0·375	0·375
					0·7025	0·1374 0·1376	0·1375	319·610	0·375	
					0·8384	0·1447 0·1448	0·1448	322·576	0·375	
1·0007	78·66	0·08083 0·08087 0·08070	0·08080	0·08107	0·5436	0·1119 0·1121	0·1120	319·849	0·376	0·375
					0·6667	0·12064 0·12085	0·12074	306·536	0·375	
					0·6607	0·11859 0·11869	0·11864	320·980	0·375	
1·0003	94·51	0·06730 0·06724 0·06727	0·06727	0·06778	0·6286	0·10370 0·10350	0·10360	318·878	0·375	0·375
					0·6227	0·10294 0·10306	0·10300	322·282	0·372	
					0·6631	0·10745 0·10715	0·10730	303·355	0·378	

			Beobachter
Natriumchlorid	u_{Na} =	0·396	*Bogdan*
		0·387	*Hittorf*
		0·385	*Bein*
Natriumbromid	u_{Na} =	0·396	*Bogdan*
		0·394	*Oppenheimer*
Lithiumchlorid	u_{Li} =	0·330	*Goldhaber*
		0·326	*Kuschel*
		0·376	*Bein*
Baryumchlorid	u_{Ba} =	0·447	*Bukschnewski*
		0·443	*Bein*
Kadmiumchlorid	u_{Cd} =	0·432	*Goldhaber*
		0·428	*Bukschnewski*
Kadmiumbromid	u_{Cd} =	0·432	*Goldhaber*
		0·428	*Bukschnewski*
Kadmiumjodid	u_{Cd} =	0·443	*Bukschnewski*
Silbernitrat	u_{Ag} =	0·471	*Berliner*
		0·474	*Hittorf*
		0·477	*Löb* und *Nernst*
		0·475	*Bein*
Kupfersulfat	u_{Cu} =	0·375	*Metelka*
		0·362	*Hittorf*
		0·359	*Kistiakowski*
		0·357	*Bein*

Für Salzsäure ist der von Hittorf abweichende Wert von Bein bestätigt worden. Bedeutende Abweichungen ergeben sich für Lithiumchlorid, wo der von uns ermittelte Wert dem älteren von Kuschel nahe kommt, dagegen von der neuerdings von Bein ermittelten Überführungszahl stark abweicht; so wie für Kupfersulfat, wo wir einen beträchtlich höheren Wert fanden als Kistiakowski und Bein. Im übrigen besteht eine sehr angenäherte Übereinstimmung zwischen unseren und den älteren Überführungszahlen.

Berlin, Mai 1901.

Über ein neues Manometer und über das Gasdruckgesetz zwischen 1·5 und 0·01 mm Quecksilber.

Von

Lord **Rayleigh**[1].

(Mit 3 Figuren im Text.)

Das Verhalten von Luft und anderen Gasen bei niedrigen Dichten ist ein Gegenstand, welcher dem Experimentator besondere Schwierigkeiten darbietet, und mit Bezug auf die Beziehung zwischen Dichte und Druck sind stark abweichende Ergebnisse erhalten worden. Während Mendeleef und Siljerström erhebliche Abweichungen vom Boyleschen Gesetz feststellen, findet Amagat[2]) dieses Gesetz für Luft in vollem Umfange bis zu der durch die Beobachtungen gezogenen Grenze der Genauigkeit bestätigt. Im Prinzip ist Amagats Methode sehr einfach. Der Behälter besteht nämlich in der Hauptsache aus zwei nahezu gleichen Kugeln, welche sich übereinander befinden und durch einen verhältnismässig engen Kanal in Verbindung stehen. Durch Hebung von Quecksilber von einer unterhalb der unteren Kugel befindlichen Marke bis zu einer anderen in dem verbindenden Kanal wird das Volum in einem bekannten Verhältnis etwa in dem von 2 : 1 geändert. Die entsprechenden Drucke werden mit Hilfe eines besonders konstruierten Differentialmanometers abgelesen. Von diesem ist der untere Teil, welcher in das Quecksilber des Behälters ragt, einfach. In der Nähe der Spitze teilt sich dieser in ein U-Rohr, welches sich in der Höhe der Quecksilberoberfläche in Röhren von 2 cm erweitert. Etwas höher vereinigen sich diese Röhren wieder, und mit Hilfe eines Dreiweghahnes können sie entweder mit einer Luftpumpe oder mit der oberen Kugel in Verbindung gesetzt werden. Ferner sind geeignete Hähne vorgesehen, durch die beide Teile voneinander getrennt werden können. Während der Beobachtung ist der eine Schenkel luftleer, und der andere steht mit dem eingeschlossenen Gase in Verbindung, so dass der Höhenunterschied den Druck angiebt. Dieser Unterschied wird mit Hilfe eines Kathetometers gemessen.

---

[1]) Aus den Trans. of the Royal Society of London **196**, 205—223 übersetzt von W. Böttger.

[2]) Ann. de Chimie **28**, 480 (1883).

Es leuchtet ein, dass bei sehr niedrigem Drucke die Hauptschwierigkeit in der Messung jener Grösse liegt, und dass die Fehler mit Bezug auf Volum und Temperatur von geringer Bedeutung sind. Amagat legte im vollen Bewusstsein der Sachlage ausserordentliche Sorgfalt auf das Manometer und auf das Kathetometer, mit dessen Hilfe das erstere beobachtet wurde. Ein unbeachteter Fehler kann von der Brechung der Wände der Rohre kommen, durch welche die Quecksilberoberflächen beobachtet werden. Aber auch nach allen seinen Vorsichtsmassregeln fand Amagat, dass grössere Genauigkeit als $^1/_{100}$ mm sogar für Mittelwerte aus mehreren Ablesungen nicht erreichbar war. Es wird angebracht sein, seine eigenen Worte (S. 494) anzuführen:

„Dans les expériences dont je donnerai plus loin les résultats numériques, les déterminations sont faites en général en alternant cinq fois les lectures sur chaque menisque; les lectures étaient faites au demi-centième, et les divergences dans les séries régulières oscillent ordinairement entre un centième et un centième et demi; en prenant la moyenne, il ne faut pas compter sur plus d'un centième; et cela, bien entendu, sans tenir comte des causes d'erreur indépendantes de la lecture cathétométrique . . . . Les résultats numériques consignés aux Tableaux que je vais donner maintenant sont eux-mêmes la moyenne de plusieurs expériences; car outre que les lectures ont été faites en général cinq fois en alternant, on est toujours, après avoir réduit le volume à moitié, revenu au volume moitié; chaque expéerience a donc été faite aux moins deux fois, et souvent trois et quatre.“

Die folgenden sind die Endergebnisse für Luft:

Anfänglicher Druck in mm	$\frac{pv}{p'v'}$	Anfänglicher Druck in mm	$\frac{pv}{p'v'}$
12·297	0·9986	1·898	1·0050
12·260	1·0020	1·852	0·9986
10·727	0·9992	1·751	[1]·0030
7·462	1·0013	1·457	1·0150
7·013	1·0015	1·414	1·0143
6·210	1·0021	1·377	1·0042
6·160	1·0025	1·316	1·0137
4·946	1·0010	1·182	1·0030
4·275	1·0048	1·140	1·0075
3·841	1·0027	1·100	0·9999
3·770	1·0019	0·978	1·0160
3·663	0·9999	0·958	1·0100
3·165	1·0015	0·860	1·0045
2·531	1·0013	0·295	0·9680
2·180	1·0015		

Da, wie es scheint, der „voraufgehende“ Druck der kleinere eines Druckwertepaares ist, beträgt der niedrigste in Frage kommende Druck 0·3 mm Quecksilber, und der Fehler beträgt in diesem Gebiet ungefähr 3 %. Es ist nicht ganz einleuchtend, welches der von pv und $p'v'$ ist. Denn, während ausdrücklich angegeben ist, dass p kleiner als p' ist, ist die Beziehung von v'/v zu 2·076 angegeben. Ich nehme an, dass dies in Wirklichkeit der Wert von v/v' ist. Aber jeder zögernde Zweifel, der hinsichtlich dieses Punktes bestehen mag, ist hier von keinem Einfluss insofern, als Amagats Bemerkung zu den Zahlen der Tabelle ist: „On ne saurait donc se prononcer, ni sur les sens ni même sur l'existence de ces écarts.“

Die Frage würde wahrscheinlich nach der experimentellen Behandlung durch die grösste Autorität auf dem Punkte geblieben sein, auf welchem Amagat sie verliess, wenn C. Bohr nicht Grund gehabt hätte, das Verhalten von Sauerstoff bei niedrigen Drucken anzuzweifeln. Dies gab Anlass zu einer neuen und anscheinend sehr sorgfältigen Untersuchung, deren Ergebnis war, dass das Druck und Volum in Beziehung bringende Gesetz bei einem Drucke von 0·7 mm Quecksilber eine Diskontinuität aufweist.

„1. Bei einer Temperatur zwischen 11 und 14° weicht der Sauerstoff innerhalb der beobachteten Druckgrenzen von dem Boyle-Mariotteschen Gesetze ab. Die Abhängigkeit zwischen Volum und Druck für einen Wert des letztgenannten, grösser als 0·70 mm, kann man annähernd durch die Formel: $(p + 0{\cdot}109)\, v = k$ ausdrücken, während die Formel für Werte der Drucke, welche kleiner als 0·70 mm sind: $(p + 0{\cdot}070)\, v = k$ ist.

2. Sinkt der Druck unterhalb 0·70 mm, so erleidet der Sauerstoff eine Zustandsveränderung; er kann wieder durch ein Erhöhen des Druckes bis über 0·70 mm in die ursprüngliche Zustandsform übergeführt werden [1].“

Fig. 1 ist eine Reproduktion einer der Bohrschen Kurven, wobei die Ordinate pv und die Abscisse p in einem Massstabe angiebt, nach welchem 1 mm Quecksilber der Zahl 1 entspricht. Man kann sehen, dass an der Stelle der Diskontinuität eine Änderung von pv um nicht weniger als $^1/_{10}$ seines Betrages stattfindet, ohne dass eine gleichzeitige wahrnehmbare Änderung im Werte von p eintritt. In der Nähe der Diskontinuität ist der Druck unsicher. Nämlich (S. 475): „Wenn man bei einer gewissen Sauerstoffmenge im Rohre a das Quecksilber erst

[1] Wied. Ann. **27**, 479 (1886).

in der Art einstellt, dass der Druck einen etwas geringeren Wert als 0·70 mm hat, und dann durch Verringern des Volums den Druck über 0·70 mm steigert (z. B. bis 0·8 mm), so zeigt sich, dass dieser Druck nicht konstant bleibt, sondern im Verlaufe von 3—5 Stunden bis zu einem Werte sinkt, der ungefähr 10% kleiner ist, als der ursprüngliche."

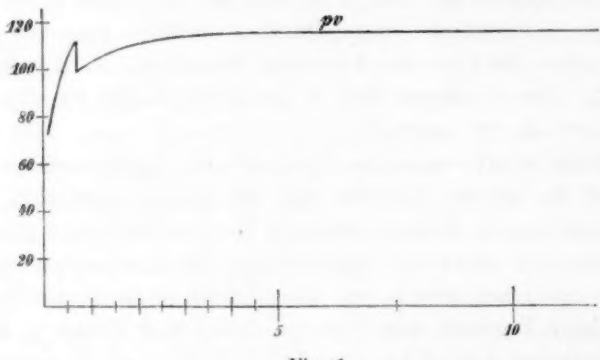


Fig. 1.

So weit ich unterrichtet bin, ist kein Versuch, Bohrs schwierige und bemerkenswerte Untersuchungen zu wiederholen, veröffentlicht worden, aber eine gewisse Bestätigung des anormalen Verhaltens des Sauerstoffs in diesem Druckgebiet ist durch die Beobachtungen von Ramsay und Baly[1]) erbracht worden. Sutherland[2]) deutet die Ergebnisse als „freiwillige Verwandlung von Sauerstoff in Ozon und als einen bemerkenswerten Typus von Dissociation," und verbindet damit einige Beobachtungen von Crookes, welche sich auf den Einfluss von Strahlung auf Sauerstoffgas beziehen. Andererseits hatten Versuche von Professor Threlfall und Miss Martin[3]), in hinreichend expandiertem Sauerstoff die Gegenwart von Ozon auf chemischem Wege nachzuweisen, ein negatives Ergebnis.

Vervollkommneter Apparat zur Messung sehr kleiner Drucke.

Trotz des mit der von Bohr gefundenen Anomalie verbundenen Interesses würde ich kaum der Frage experimentell näher getreten sein, wenn ich nicht meinen Weg, der zum Ziele führen sollte, für eine verbesserte Methode beim Arbeiten mit sehr kleinen Drucken gehalten hätte. Bei Versuchen in Verbindung mit Gaswägungen, welche sich

[1]) Phil. Mag. **38**, 301 (1894). [2]) Phil. Mag. **43**, 201 (1897).
[3]) Proc. Roy. Soc. of New South Wales 1897.

über eine Reihe von Jahren erstreckten, hatte ich viel Übung in der Handhabung eines besonders konstruierten Druckmessers erlangt, bei welchem ein oben und unten mit geeigneten Spitzen versehener Eisenstab direkt an die Quecksilberoberflächen, welche so angeordnet sind, dass sie in derselben Vertikalen liegen, angelegt wird[1]. Obgleich es sich um die Beziehung zweier verschiedener Grössen — des Druckes des Gases und der Einstellung des Quecksilbers — handelte, machte sich doch keine ernstliche Schwierigkeit geltend; und die bei Beobachtung der Näherung einer Spitze und ihres Bildes in der Quecksilberfläche mit Hilfe einer Lupe von 25 mm Brennweite erreichte Genauigkeit war sehr befriedigend. Um einen wirklichen Massstab für die Empfindlichkeit zu bekommen, wurde ein hohler Glasapparat von der Gestalt einer Gabel auf einem Nivelliertische angebracht. Der untere Stiel endigte in ein kurzes Stück Gummirohr, welches durch eine Schraube zusammendrückbar war. Dadurch konnte der Quecksilbervorrat ausgeglichen werden. Die Quecksilberoberflächen im U-Rohr hatten einen Durchmesser von etwa 20 mm und standen mit der Luft in Verbindung. Sie mussten auf Berührung mit Nadelspitzen, welche mit den Glasteilen fest verbunden waren, durch geeignete Benutzung des Kompressors und der Schraube des Nivelliertisches eingestellt werden. Beobachtungen der letzteren bei unabhängigen und aufeinander folgenden Einstellungen ergaben, dass ein viel höherer Genauigkeitsgrad als die von Amagat bei sorgfältigster Arbeit mit dem Kathetometer angegebene Grenze erreicht werden konnte. Es ist überflüssig, die bei diesen Versuchen erhaltenen Ergebnisse anzugeben, da die weiter unten folgenden Endresultate zeigen, dass die Einstellungsfehler bedeutend weniger als $^1/_{1000}$ mm betragen.

Nunmehr wird es möglich sein, eine vorläufige Vorstellung des in Betracht kommenden Manometers zu bilden. Die Ablesungen der Stellschraube, die, wie oben angegeben, erhalten werden, mögen als dem Drucke oder der Druckdifferenz Null entsprechend angesehen werden. Wenn die auf die Quecksilberoberflächen wirksamen Drucke wenig verschieden sind, so wird die Einstellung getrübt. Die beobachtete Veränderung der Schraube, welche vorgenommen werden muss, um wieder Übereinstimmung herzustellen, ist alsdann ein Mass des Druckunterschiedes. Um den Wert absolut zu kennen, müssen nun noch weiter die Höhe der Stellschraube, die Ganghöhe derselben und der Abstand zwischen den Punkten, bis zu welchen die Quecksilberoberflächen ge-

[1]) On the Densities of the Principal Gases: Proc. Roy. Soc. **53**, 134 (1893).

bracht werden, bekannt sein. Ist der Raum über der einen Quecksilberfläche luftleer, so stellt die Veränderung der Stellschraube den absoluten Druck in dem Raume über der anderen Quecksilberoberfläche dar.

Dem Leser wird sich sogleich für den Gebrauch eines nach diesen Gesichtspunkten konstruierten Manometers eine Schwierigkeit aufdrängen, nämlich die Notwendigkeit einer biegsamen Verbindung zwischen dem Instrument und dem anderen Teil des Apparats, etwa wie zwischen der Luftpumpe und dem Apparat, dessen innerer Druck zu bestimmen ist. Diese Vorrichtung könnte mit Hilfe kurzer Stücke von Gummischlauch getroffen werden, aber der Charakter der Arbeiten, für welche ein derartiges Manometer benutzt wird, würde in der Regel die Benutzung von Gummi ausschliessen. Bei meinem Apparat wird die erforderliche Beweglichkeit durch Einschaltung sehr langer (3 m) Glasrohre zwischen das Manometer und die damit nicht drehbaren Teile bewirkt. Obgleich die Einstellung, wie beschrieben, durch die Schraube eines Nivelliertisches erfolgte, wurden die eigentlichen Ablesungen nach der Spiegelmethode gemacht. Die Stützen des Spiegels waren in nächster Nähe der Teile, deren Winkeldrehung zu ermitteln war.

Auf diese Weise sind wir von der Festigkeit der Glasteile unabhängig und können zum Horizontaltisch und dessen Gestell beliebig Holz verwenden. Es ereignete sich häufig, dass eine korrekte Einstellung dies nach einem Zeitraum nicht mehr war. Dabei war die Stellung der Schraube nicht verändert worden, dagegen die Spiegelablesung. Beim Einstellen mit Hilfe der Schraube wurde die ursprüngliche Spiegelablesung innerhalb der Fehlergrenzen wieder beobachtet.

Die Hauptteile des Manometers in ihrer schliesslichen Gestalt sind in Fig. 2 im Aufriss und Grundriss und das allgemeine Schema der Aufstellung ist in Fig. 3 angegeben. *A* ist der Stiel der Glasgabel, von solcher Länge, dass das Quecksilber im Schlauch immer unter einem grösseren als Atmosphärendruck ist. *BB* sind Kugeln von etwa 25 mm Durchmesser, in deren Mitte sich die Spitzen befinden. Diese sind von Glas[1]), welches nicht undurchsichtig zu sein braucht, und sie müssen auf einem Steine sorgfältig zugespitzt werden. Ein hoher Grad von Zuspitzung ist wünschenswert, aber gleiche Beschaffenheit ist wichtiger als ausserordentliche Schärfe der Spitzen. Beim schliesslichen Apparat wurde vollkommene Gleichheit nicht erreicht. Die ersten Versuche ergaben entmutigende Unterschiede, aber nach einiger Übung erlangt das Auge die Fertigkeit, auf jeden Punkt in gleicher Weise einzustellen,

[1]) Zunächst wurden eiserne Nadelspitzen versucht.

und darin besteht das eigentliche Erfordernis. Die gleiche Betrachtung lehrt, dass kleine übersehene Kapillarunterschiede keine Fehler zur Folge haben. Es ist zu bemerken, dass das Quecksilber zur Zeit der Einstellung immer im Steigen begriffen ist, und in der That wurde es am besten befunden, die Spitzen jedesmal, wenn es vermieden werden konnte, nicht eintauchen zu lassen. Nach einem Eintauchen wurde gewöhnlich (vielleicht immer) beobachtet, dass die Quecksilberoberfläche durch die Nähe der Spitzen ohne eigentliche Berührung in Zukkung geriet, eine Erscheinung, welche mit Elektrisierung in Zusammenhang gebracht wurde.

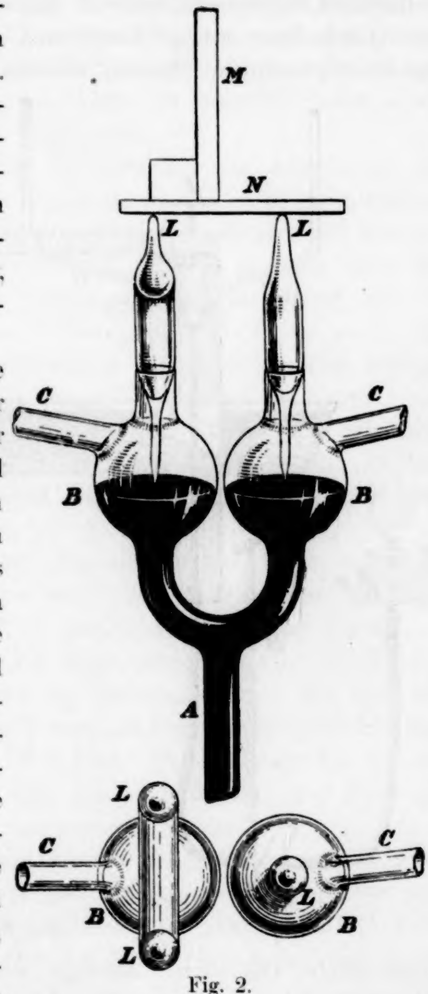


Fig. 2.

Die Annäherung der Spitze an das Quecksilber oder vielmehr der Spitze an ihr im Quecksilber durch Reflexion sichtbares Bild wurde mit Hilfe von zwei gleichen (nicht gezeichneten) Lupen von 22 mm Brennweite beobachtet. Das mittels Spiegeln von einer kleinen Gasflamme reflektierte Licht diente zur Beleuchtung von hinten, und zwar waren dasselbe und die Linsen so angebracht, dass beide Spitzen ohne Drehung des Kopfes gesehen werden konnten. Besondere Vorkehrungen erforderte die Verhinderung von Störungen infolge Strahlung von der Gasflamme und vom Beobachter, besonders solcher, welche durch ungleichmässige Erwärmung der beiden Schenkel des U-Rohres bewirkt werden konnten. Das U-Rohr war gut befestigt, und zwischen dasselbe und den Beobachter waren Platten von Kupfer und isolierendem Material gestellt, um für alle Fälle für eine symmetrische Verteilung einer etwaigen Erwärmung zu sorgen.

Die Einstellung ist eine zweifache, indem sowohl die Benutzung

der Stellschraube *J* wie eine genaue Abmessung vom Quecksilber erfordert wird. Der Schlauch endigt wie üblich in einen kleinen Quecksilberbehälter *D*. Dieser dient zur Erleichterung der vorläufigen Anordnung, während beim Versuch der Behälter durch eine direkt darunter befindliche Schraubenklemme *E* abgeschlossen ist. Die rohe Einstellung des Quecksilbers erfolgt durch eine grosse hölzerne Klemme *F*. Die für die thatsächliche Messung erforderliche genaue Einstellung ist eine

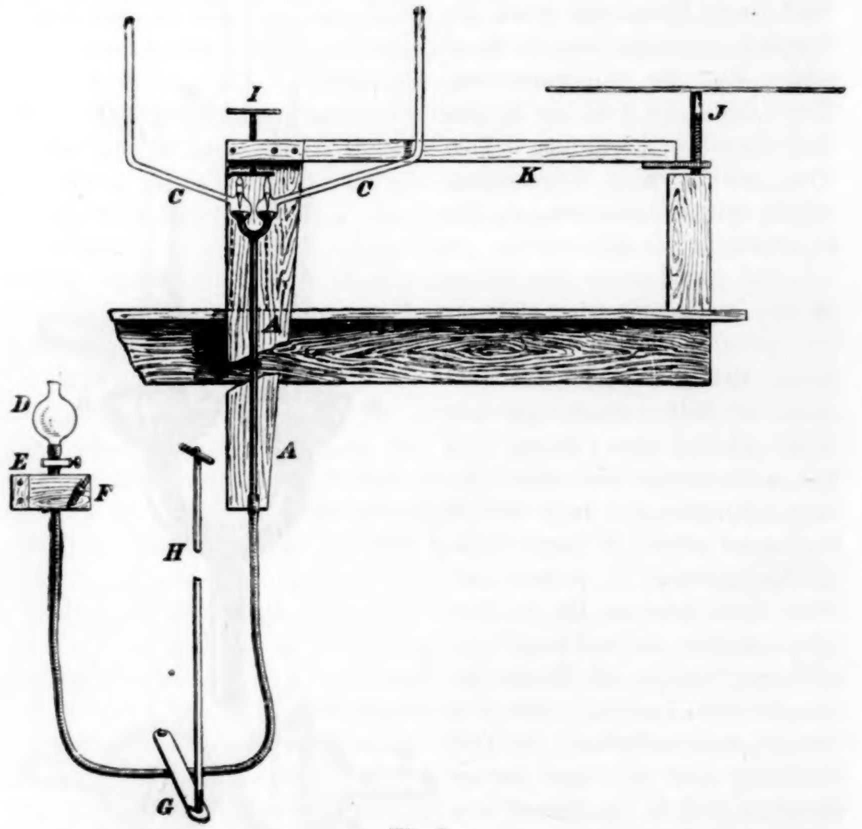


Fig. 3.

empfindliche Operation. Anfangs wurden die Versuche mit dünnen Klemmschrauben, welche auf den hängenden Teil des Schlauches wirkten, gemacht. Dabei machten sich jedoch zitternde Bewegungen in sehr störender Weise geltend. Eine Abhilfe wurde zufällig durch Anbringen der Klemmschraube an dem auf dem Fussboden oder besser auf einem Quecksilbertragbrett liegenden Teile des Schlauches gefunden. Die Druckschraube ist bei *H*, Fig. 3, angebracht; die Schraube ist mit einer langen

Handhabe versehen, um sie in geeignete Nähe zu bringen. Der aus diesem Kunstgriff erwachsende Vorteil ist schwer abzuschätzen.

Der Glasteil ist durch Kitt an einem Brett befestigt, welches gegenüber dem Beobachter herunter hängt. Das Brett selbst steht in fester Verbindung mit dem Niveaugestell *K*. Dieses ist an zwei Punkten *J*, welche die Drehungsaxe bestimmen, und durch eine genau einstellbare Schraube innerhalb des Bereichs des Beobachters befestigt. Das Ganze befindet sich in einer sehr stabilen Lage auf dem Fussboden eines unterirdischen Kellers in meinem Landhause.

Nunmehr bedarf es noch der Beschreibung der Anordnung zur Verbindung des Spiegels. Die Glaszapfen, deren untere Teile die Spitzen darstellen, sind nach oben durch kräftige Röhren verlängert und endigen oben in drei fein abgerundete Enden *LL*, welche geeignet sind, die Spiegelplatte *N* zu tragen. Die beiden zur Linken nötigen Stützen werden durch eine symmetrische Verzweigung der Röhre an dieser Seite erreicht. Die Platte ist von poliertem Glase, so dass eine geringe Veränderung der Berührungsstellen keinen Einfluss auf die Neigung des Spiegels hat. Der letztere ist von poliertem, in der Aufsicht versilbertem Glase. Durch geeignete Stifte wird die Spiegelplatte in die richtige Lage gebracht, und es wird Zufällen vorgebeugt, ohne dass durch dieselben ein Druck ausgeübt würde.

Die Axe *JJ*, um welche der Apparat drehbar ist, ist horizontal und der Vorderseite des Spiegels parallel, so dass der Sinus des Drehungswinkels Θ mit Bezug auf die Nulllage den Niveauunterschied der Quecksilberflächen angiebt. Die Axe *JJ* liegt nahezu in der Fläche des Spiegels und um die Mitte der Höhe des bethätigten Teils. Die Drehung des Spiegels wird auf die übliche Weise mit Hilfe eines Fernrohrs und einer vertikalen Millimeterskala beobachtet. Die Öffnung des Objekts beträgt 30 mm und der Abstand vom Spiegel 3150 mm. Die Beobachtungen können bis auf etwa 0·1 mm gemacht werden.

Bei vielen Beobachtungsreihen konnte die Nulllage nur in Intervallen bestimmt werden, da zu diesem Zwecke die Drucke über dem Quecksilber gleich gemacht werden müssen. Im ganzen war die Nulllage bis auf 2—3 Zehntelmillimeter der Skala leidlich konstant. Am Fernrohr war eine empfindliche Vorrichtung angebracht, um jede Veränderung des (ganz aus Eisen gearbeiteten) Gestelles oder des Bodens anzuzeigen. Die zu bestimmenden Druckunterschiede stehen in keiner ganz einfachen Beziehung zu der von Null gezählten Ablesung. Letztere ändert sich mit tang 2Θ, während die erstere sich mit dem sin von Θ ändert. Daher ist der Proportionalitätsfaktor:

$$\frac{\sin\Theta}{\frac{1}{2}\,\text{tang}\,2\Theta} = 1 - \tfrac{2}{3}\Theta^2$$

annähernd. Ist die Nullablesung (in Millimetern) a, und ist x die laufende Ablesung, D die Entfernung zwischen Fernrohr und Spiegel, so ist näherungsweise:

$$\Theta = \frac{x-a}{2D},$$

so dass der Korrektionsfaktor:

$$1 - \tfrac{2}{3}\,\frac{(x-a)^2}{4D^2}$$

ist. Die schliessliche Korrektion für $(x-a)$ ist daher:

$$-\tfrac{2}{3}\,\frac{(x-a)^3}{4D^2}.$$

Thatsächlich überschritt $(x-a)$ selten 350, wofür die Korrektion — 1·6 sein würde. Sinkt $(x-a)$ unter 120, so ist die Korrektion unmerklich.

Die nächste Frage ist die der Reduktion auf absolutes Mass. Welche (korrigierte) Skalenablesung entspricht 1 mm wirklicher Differenz des Quecksilberniveaus? Der Abstand zwischen den Spitzen betrug 27·3 mm, so dass 1 mm Quecksilber 231 mm der Fernrohrskala entspricht. Der höchste Druck, mit dem gearbeitet werden konnte, betrug ungefähr 1·5 mm Quecksilber.

Die obige Rechnung gründet sich auf die Annahme, dass der Abstand zwischen den Spitzen als unveränderlich angesehen werden kann. Gewisse kleine Abweichungen, welche bei stärkeren Neigungen des Apparats eintraten, veranlassten mich, der Frage besonders nachzugehen; denn es erschien nicht unmöglich, dass infolge Verbiegung der Glasteile eine Veränderung einträte. Eine ziemlich mühevolle Messung des thatsächlichen Abstandes bei verschiedenen Stellungen mit Hilfe von Mikroskopen verneinte diese Vermutung. Ich möchte jedoch betonen, dass dieser Punkt ganz besonders im Auge behalten werden sollte beim Entwurf jedes späteren Apparates dieser Art.

Versuche zur Bestimmung der Beziehung zwischen Druck und Volum bei gegebener Temperatur.

Wenn das Boylesche Gesetz geprüft werden soll, wird eines der seitlichen Rohre C mit der Luftpumpe, das andere mit dem Raum in Verbindung gesetzt, in welchem sich das Gas befindet. Die Pumpe ist nach der Toeplerschen Form konstruiert und mit einer Kugel ver-

sehen, welche Phosphorpentoxyd enthält. Zwischen *B* und der Pumpe ist kein Hahn und keine verengte Stelle angebracht. Ein seitlicher Kanal steht mit einem Dreiweghahn in Verbindung, durch welchen diese Seite des Apparates mit dem Gasentwickelungsgefäss in Verbindung gesetzt werden kann. Die dritte Bohrung führt zu einem Quecksilberventil und mündet unter mehr als Barometerhöhe.

Die beiden Seiten des Apparates sind durch ein Rohr verbunden, welches durch einen Hahn geschlossen oder geöffnet werden kann. Der Stöpsel dieses Hahnes ist mit einer weiten Bohrung versehen. Wenn die Erreichung der Nulllage bezweckt wird, ist der Hahn geöffnet. Das Quecksilber kann bis in die Pumpe gehoben werden, um den Eintritt von Gas in den oberen Teil der Pumpe zu verhindern. Wenn Drucke zu beobachten sind, dann ist das Verbindungsrohr geschlossen, und auf der Seite der Pumpe wird ein gutes Vakuum erzeugt. Mit Bezug auf das letztere wurde keine besondere Schwierigkeit gefunden. Beim Gebrauch der Toeplerpumpe konnte das Quecksilber unten ausfliessen und wurde in Intervallen in den beweglichen Behälter gebracht. Der letztere war durch ein Chlorcalciumrohr vor Luftfeuchtigkeit geschützt. Wenn nach fünf- oder zehnminutigem Stehen das Quecksilber übergetrieben wurde und beim Einfliessen einen harten metallischen Klang gab, ohne mehr als eine kleine Gasblase einzuschliessen, war das Vakuum fast hinreichend, und am Manometer konnte keine weitere Veränderung beobachtet werden. Die Kapazität des Gefässes der Pumpe war zwei- bis dreimal so gross wie die des Raumes, der leer zu pumpen war.

Bei den früheren Versuchen war die vertikal angebrachte, das Gas enthaltende Röhre zu 50 ccm mit Intervallen zu 10 ccm eingeteilt. Nach unten war sie in ein engeres Rohr von mehr als Barometerhöhe verlängert und endigte in einen Schlauch und einen Quecksilberbehälter, welcher unter Chlorcalciumverschluss stand. Um den grössten Teil der anhängenden Feuchtigkeit und Kohlensäure zu entfernen, wurden die Röhren auf beiden Seiten des Apparates ziemlich stark in vakuiertem Zustande erhitzt. Den ersten Versuch stellte ich in der Erwartung, sogleich eine Bestätigung der von Bohr beobachteten Anomalie zu bekommen, mit Sauerstoff an; da mir dies aber nicht gelang, kehrte ich zu Stickstoff und Wasserstoff zurück. Während Vakuum an der der Pumpe zugekehrten Seite bestand, wurden Druckablesungen gemacht mit Quecksilber im Gefäss bei 0 und 50 ccm. Daraus wurde das Verhältnis der Drucke (etwa 2 : 1) abgeleitet. Nach Wiederholung dieser Beobachtung wurde etwas vom Gase durch Öffnung des Hahnes des Verbindungsrohres herausgelassen, die Nulllage wurde dann wieder fest-

gestellt und das Vakuum auf der Seite der Pumpe wieder hergestellt. Nun konnte ein anderes Verhältnis von Drucken ermittelt werden, welche denselben (unbekannten) Volumen wie vorher, aber einem anderen Gesamtdruck entsprachen.

Um die so erhaltenen Druckverhältnisse zu verwerten, war es natürlich erforderlich, zu ermitteln, wie weit innerhalb jedes Versuchspaares, welche verglichen wurden, die Temperatur als konstant angesehen werden konnte. Die durchschnittliche Temperatur des Kellers war ausserordentlich gleichmässig, und an einem Thermometer konnte keine in Betracht zu ziehende Temperaturschwankung beobachtet werden. Sehen wir zunächst von dieser Frage ab, so können wir zusehen, wieweit die Ergebnisse dem Boyleschen Gesetz entsprachen. Die Übereinstimmung der Verhältnisse war, wenn vielleicht die bei den höchsten Drucken von etwa 1·5 mm Quecksilber ausgenommen werden, hinreichend genau, und daraus folgt die Bestätigung des Boyleschen Gesetzes über ein weites Gebiet. Streng genommen kann die Konstanz des Verhältnisses nur beweisen, dass die Beziehung zwischen Druck und Dichte von der Form:

$$p = k\rho^n$$

ist, wo n eine numerische Grösse ist. Um n auf den Wert der Einheit zu bringen, müsste die Konstanz der Verhältnisse bis in das Druckgebiet verfolgt werden, für welches erfahrungsgemäss das Boylesche Gesetz gilt. Dies ist hier jedoch kaum geschehen. Anderenfalls müssen wir wissen, welches das Dichteverhältnis bei den beiden Quecksilberstellungen thatsächlich ist, und nicht nur, dass es konstant ist.

Mit dem ursprünglichen Gasraum wurde die erste Methode benutzt. Das kleinere durch die obere Marke in der Volumröhre und durch die Spitze im Manometer bestimmte Volum wurde mit trockener Luft unter bekanntem Drucke gemischt. Die eingeschlossene Luft wurde dann isoliert und so weit entspannt, bis es das grössere (annähernd doppelte) Volum einnahm, und darauf wurde der neue Druck durch Beobachtung der Niveauunterschiede in der Röhre und in einem ähnlich gestalteten Quecksilberbehälter bestimmt. Die Operation war eine ziemlich schwierige und das Ergebnis nur eben hinreichend genau. Das auf diese Weise unter Anwendung des Boyleschen Gesetzes auf Luft unter Druck von einer, resp. einer halben Atmosphäre bestimmte Volumverhältnis stimmte hinreichend genau mit dem mit Hilfe des Manometers an verdünntem Wasserstoff und Stickstoff gefundenen Druckverhältnis. In dieser Weise ist die Ausdehnung des Boyleschen Gesetzes auf diese verdünnten Gase zu verstehen. Die Verdünnung war

bis auf einen Gesamtdruck von nur 0·02 mm getrieben. In diesem Gebiete sind Abweichungen von etwa 5 % zu erwarten.

Nachdem ich mit Wasserstoff und Stickstoff ganz gut stimmende Resultate erhalten hatte, nahm ich die Versuche mit Sauerstoff wieder auf in der sicheren Erwartung, das von Bohr beschriebene anomale Verhalten zu bestätigen. Darin hatte ich mich jedoch vollkommen getäuscht. Das Gas war durch Erhitzen von Kaliumpermanganat hergestellt und mit Phosphorpentoxyd getrocknet worden und kann als ziemlich rein betrachtet werden. Das Druckgebiet um 0·7 mm wurde sorgfältig untersucht, indem dabei Gebrauch von den Unterteilungen der 50 ccm Teilung gemacht wurde. Keine Unstetigkeit von der von Bohr angegebenen Art, auch keine abschätzbare Abweichung vom Boyleschen Gesetz wurde beobachtet. Und bei der Verminderung des Druckes bis auf einige Hundertstelmillimeter fand keine Abnahme des Produktes von Druck und Volum statt. Die Beobachtungen wurden ein zweites Mal mit einer frischen Beschickung von Sauerstoff wiederholt.

Die bis dahin (August 1900) gewonnenen Beobachtungen ergaben, dass das Manometer sich gut bewährte, und dass in betreff des Vakuums keine Schwierigkeiten bestanden, aber von der Art der Volumbestimmung war ich nicht völlig befriedigt. In der Anwendung von Boyles Gesetz für diesen Zweck lag ein gewisser Mangel von Eleganz und nur eine entsprechende Genauigkeit. Die letztere Schwierigkeit wäre durch Benutzung eines geeigneten Kathetometers zu überwinden gewesen, doch stand ein solches nicht zur Verfügung. Da die unmittelbarste Methode der direkten Messung der Volume mit Quecksilber kaum ausführbar erschien, ersann ich eine andere Methode, welche den Vorteil leichter Anwendung besitzt und von der Voraussetzung der Gültigkeit des Boyleschen Gesetzes praktisch unabhängig ist. Es wurde dabei von einem grösseren Spielraum in der Veränderung des Volums Gebrauch gemacht.

Der neue Gasbehälter, welcher hauptsächlich aus Röhren von 18 mm Durchmesser bestand, war in Intervalle zu 10 ccm über ein Gebiet von 200 ccm eingeteilt. Nach oben und unten war derselbe verlängert in enge Röhren zur Herstellung der Verbindung mit der Kugel des Steigmanometers und mit dem Schlauch und Quecksilberbehälter wie in der früheren Weise. Der Nullpunkt befindet sich an der oberen Röhre einige Zentimeter über dessen Verbindung mit dem weiteren. Es benötigt kaum zu erwähnen, dass kein Gummi benutzt wurde bis auf die Schläuche, und dass diese immer mit Quecksilber über Atmosphärendruck gefüllt waren. Die Quecksilberbehälter selbst waren gegen Wasserdampf durch Calciumchlorid geschützt.

Nennen wir das ungemessene Volum (von der Nullmarke bis zur Kugel des Steigmanometers mit eingestellter Spitze) V und das gemessene Volum v, so ist das vom Gase eingenommene Gesamtvolum $V + v$; das Problem besteht nur darin, V zu bestimmen. Wenn wir die Gültigkeit des Boyleschen Gesetzes voraussetzen und uns auf das Manometer verlassen, so ist der Vorgang ziemlich einfach. Wir haben dann die Drucke des eingeschlossenen Gases bei den Volumen V und $V + v$ zu bestimmen, woraus sich mit Hilfe des Boyleschen Gesetzes das Verhältnis der Volume und dann V in Einheiten von v ergiebt. Will man die Anwendung des Boyleschen Gesetzes umgehen, so sind noch weitere Beobachtungen nötig.

Die erforderlichen Zahlen können durch Änderung der Gasmenge erlangt werden. Wir wollen annehmen, dass bei der ursprünglichen Gasmenge gewisse Drucke: P, P' den Gesamtvolumen $V + v_1$, $V + v_2$ entsprachen, und dass bei einer verminderten Gasmenge zu denselben Drucken die Volume $V + v_3$, $V + v_4$ gehören. Da der Druck eine Funktion der Dichte ist, gleichviel ob Boyles Gesetz anwendbar ist oder nicht, muss die Beziehung bestehen:

$$\frac{V + v_1}{V + v_2} = \frac{V + v_3}{V + v_4},$$

woraus sich V in Einheiten der bekannten Volume v_1, v_2, v_3, v_4 ergiebt. Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass dieser Weg nicht einmal die Richtigkeit der Druckmessung voraussetzt.

Bei der praktischen Ausführung der Methode war es erforderlich, auf die Teilung des Gasraumes Rücksicht zu nehmen, so dass genau derselbe Druck nicht wieder hergestellt werden konnte. Jedoch bleibt gegen die Benutzung des Boyleschen Gesetzes in dem Umfange einer kleinen Korrektion nichts einzuwenden.

Diese Erklärung mag genügen, um die Einzelheiten einer wirklich mit Stickstoff ausgeführten Bestimmung zu geben. Mit der ursprünglichen Gasmenge ergaben die Volume $V + 70$, resp. $V + 170$ Drucke, welche proportional 345·4, resp. 184·9 waren. Nun wurde so viel Gas entfernt, dass der Rest bei $v = 0$ den gleichen höheren Druck ergab. Dann waren die den Volumen $V + 0$, resp. $V + 40$ entsprechenden Drucke 334·9, resp. 183·3. V somit nur noch aus der Gleichung:

$$\frac{V + 40}{V} = \frac{344{\cdot}9}{183{\cdot}3} \, \frac{184{\cdot}9}{345{\cdot}4} \, \frac{V + 170}{V + 70},$$

oder: $$V^2 + 110\,V + 2800 = 1{\cdot}0072\,(V^2 + 170\,V);$$

woraus folgt: $$V = 45{\cdot}5 \text{ ccm}.$$

Das aus Messungen mit Stickstoff und Wasserstoff abgeleitete und benutzte Volum ist:

$V = 45{\cdot}6$ ccm.

Beim Beschicken des Apparats besteht der erste Schritt in der Herstellung eines guten Vakuums, wobei der Verbindungshahn geöffnet bleibt. Nachdem die Gasentwickelung im Gange war, liess man die ersten Teile unter Quecksilber entweichen und dann mit Hilfe des Dreiweghahnes eine hinreichende Menge in den Apparat treten, dass der gesamte Druck etwa 10 cm Quecksilber betrug. Dann wurde das Gaszuleitungsrohr zugeschmolzen. Schliesslich wurde der Rest des Entwickelungs- und Ableitungsrohres zur Vermeidung der Gefahr einer Undichtigkeit leer gepumpt.

Der Stickstoff wurde aus Luft hergestellt durch Leiten über rotglühendes Kupfer und Trocknen mit Phosphorpentoxyd. Dementsprechend enthielt er bis etwa 1 $^0/_0$ Argon.

Wenn eine Reihe von Beobachtungen ausgeführt werden sollte, war das Verfahren das folgende. Nach der Überzeugung, dass das Vakuum gut war, bestand der nächste Schritt in der Einstellung des Quecksilbers im Gasraum, so dass $v = 190$ ccm betrug; nach einigen Minuten wurde das Steigemanometer eingestellt und die Fernrohrablesung gemacht. Es war natürlich notwendig, sich zu überzeugen, dass sich Druckgleichheit hergestellt hatte; die Beobachtungen wurden häufig nach 15 Minuten oder nach einem längeren Intervall wiederholt. Im Falle des später zu behandelnden Sauerstoffs wurde bisweilen mehrere Stunden gewartet. Wenn die Versuche mit Musse ausgeführt, erst eine annähernde Einstellung des Volums und dann des Manometers und darauf exakte Ablesungen in derselben Reihenfolge gemacht wurden, so konnte nur eine kleine oder keine Änderung später beobachtet werden. Ich war thatsächlich überrascht, diese anscheinend rasche Einstellung des Gleichgewichts zu beobachten. Das nächst kleinere Volum, d. h. $v = 150$, wurde darauf beobachtet und so fortgefahren bis $v = 40$. Bei den Versuchen, die für die Prüfung des Boyleschen Gesetzes dienten, wurde v, weil dadurch zu viel Gewicht auf die Genauigkeit von V gelegt werden möchte, nicht weiter reduziert. Die gleichen Beobachtungen wurden dann in der umgekehrten Reihenfolge wiederholt und das Mittel genommen, so dass die so gewonnenen Zahlen somit das Mittel aus nur zwei Einstellungen des Manometers sind.

Die nächste Stufe war, etwa die Hälfte des Gases entweichen zu lassen. Das Quecksilber in der Pumpe wurde so hoch getrieben, dass es das Gefäss der Pumpe abschloss, und $V + v$ wurde so eingestellt, dass es dem auf der anderen Seite bleibenden Volum, ungefähr 130 ccm, gleich kam. Dann wurde der Verbindungshahn geöffnet, und nach

einem genügend grossen Zeitraum wurde die keinem Druck entsprechende Nulllage abgelesen. Im Laufe der über zehn Tage ausgedehnten Untersuchungen am Stickstoff veränderte sich die Nulllage von 43·5—43·8. Wenn irgend möglich, war die für eine Reihe benutzte Nulllage das Mittel der vorher und nachher gefundenen Werte.

Die folgenden Tabellen geben im einzelnen die für Stickstoff gefundenen Resultate. In Tabelle 1, welche von Versuchen mit der grössten Gasmenge handelt, stellt die erste Kolumne das Volum (V = 45·6 ccm), die zweite den Druck als Mittel der beiden beobachteten Zahlen (ausgedrückt in Millimetern der Fernrohrskala) vermindert um die Nullablesung 43·7 und auf unendlich kleine Bogen, wie schon erwähnt, umgerechnet dar. In der dritten Kolumne ist der Logarithmus des Produkts der beiden ersten verzeichnet; derselbe sollte konstant sein, wenn Boyles Gesetz gilt. Die vierte Kolumne enthält den annähernden Wert des Druckes in Millimetern Quecksilber; die fünfte die Abweichung von pv von dem als Einheit genommenen Mittel. In der sechsten Spalte ist der Betrag in Millimetern Quecksilber angegeben, um welchen der beobachtete Wert von p den unter der Bedingung, dass pv konstant ist, berechneten überschreitet.

Tabelle 1. Stickstoff.

9.—11. November; Nullpunkt 43·7.

Volum in ccm	Druck in Skalenteilen	Logarithmus des Produkts	Druck in mm Hg	Abweichung von pv	Fehler von p in mm
V + 70	345·4	0·6013	1·49	+ 0·0002	+ 0·0003
V + 80	318·3	0·6018	1·38	+ 0·0014	+ 0·0019
V + 90	294·1	0·6007	1·27	— 0·0012	— 0·0015
V + 110	256·8	0·6016	1·11	+ 0·0009	+ 0·0010
V + 130	227·4	0·6013	0·98	+ 0·0002	+ 0·0002
V + 150	203·7	0·6004	0·88	— 0·0018	— 0·0016
V + 170	184·9	0·6005	0·80	— 0·0014	— 0·0011
V + 190	169·8	0·6021	0·78	+ 0·0021	+ 0·0016
		0·6012			

Tabelle 2. Stickstoff.

11.—12. November; Nullpunkt 43·7.

Volum in ccm	Druck in Skalenteilen	Logarithmus des Produkts	Druck in mm Hg	Abweichung von pv	Fehler von p in mm
V + 0	344·9	0·1966	1·49	+ 0·0007	+ 0·0010
V + 10	282·3	0·1958	1·22	— 0·0012	— 0·0015
V + 20	239·5	0·1962	1·04	— 0·0002	— 0·0002
V + 40	183·3	0·1956	0·79	— 0·0016	— 0·0013
V + 60	148·8	0·1963	0·64	0·0000	0·0000
V + 80	125·2	0·1966	0·54	+ 0·0007	+ 0·0004
V + 110	101·1	0·1968	0·44	+ 0·0012	+ 0·0005
V + 150	80·2	0·1955	0·35	— 0·0018	— 0·0006
V + 190	66·9	0·1976	0·29	+ 0·0030	+ 0·0009
		0·1963			

Volum in ccm	Druck in	Logarithmus ...dukts	Druck in mm Hg	Abweichung von pv	Fehler von p in mm

Tabelle 3. Stickstoff.

13. November; Nullpunkt 43·5.

$V + 40$	91·1	0·892	0·394	0·000	0·0000
$V + 60$	73·9	0·892	0·320	0·000	0·0000
$V + 80$	62·3	0·893	0·269	+ 0·002	+ 0·0005
$V + 110$	50·2	0·893	0·217	+ 0·002	+ 0·0004
$V + 150$	39·6	0·889	0·171	— 0·007	— 0·0012
$V + 190$	33·1	0·892	0·143	0·000	0·0000
		0·892			

Tabelle 4. Stickstoff.

14. November; Nullpunkt 43·5.

$V + 40$	46·0	0·595	0·199	+ 0·005	+ 0·0010
$V + 60$	37·1	0·593	0·160	0·000	0·0000
$V + 80$	31·1	0·592	0·135	— 0·002	— 0·0003
$V + 110$	25·1	0·592	0·109	— 0·002	— 0·0002
$V + 150$	20·1	0·595	0·087	+ 0·005	+ 0·0004
$V + 190$	16·5	0·590	0·071	— 0·007	— 0·0005
		0·593			

Tabelle 5. Stickstoff.

16. November; Nullpunkt 43·5.

$V + 40$	22·8	0·290	0·099	0·000	0·0000
$V + 60$	18·6	0·293	0·081	+ 0·007	+ 0·0006
$V + 80$	15·6	0·292	0·067	+ 0·005	+ 0·0003
$V + 110$	12·7	0·296	0·055	+ 0·019	+ 0·0008
$V + 150$	9·9	0·287	0·043	— 0·007	— 0·0003
$V + 190$	8·15	0·283	0·035	— 0·016	— 0·0006
		0·290			

Tabelle 6. Stickstoff.

17.—18. November; Nullpunkt 43·7.

$V + 40$	11·40	0·989	0·049	+ 0·005	+ 0·0002
$V + 60$	9·10	0·983	0·039	— 0·009	— 0·0004
$V + 80$	7·65	0·983	0·033	— 0·009	— 0·0003
$V + 110$	6·25	0·988	0·027	+ 0·002	+ 0·0001
$V + 150$	5·10	0·999	0·022	+ 0·028	+ 0·0006
$V + 190$	4·05	0·980	0·017	— 0·016	— 0·0003
		0·987			

Tabelle 7. Stickstoff.

18.—19. November; Nullpunkt 43·8.

$V + 40$	5·90	0·703	0·026	+ 0·014	+ 0·0004
$V + 60$	4·60	0·686	0·020	— 0·026	— 0·0005
$V + 80$	4·15	0·717	0·018	+ 0·047	+ 0·0008
$V + 110$	3·10	0·683	0·013	— 0·033	— 0·0004
$V + 150$	2·55	0·698	0·011	+ 0·002	0·0000
		0·697			

Bei der zweiten Serie war die Gasmenge so bemessen worden, dass sich ein geeigneter Druck einstellte, wenn $v = 0$ war. Von dieser und den in Tabelle 1 angegebenen Zahlen stammen die Werte für die schon ausgeführte Berechnung von V.

Diese Tabellen geben eine ziemlich vollständige Auskunft über das Verhalten von Stickstoff in einem Druckgebiet 1·5 bis 0·01 mm Quecksilber. In jeder Reihe ist das Verhältnis der Drucke etwa 3 : 1, und jede greift in die Gebiete der vorhergehenden und folgenden Reihe über. Eine Durchsicht der fünften Kolumne zeigt keine Abweichung vom Boyleschen Gesetz. Die sechste Kolumne gestattet eine Beurteilung des Genauigkeitsgrades, bis zu welchem das Gesetz bestätigt worden ist. Sie giebt den Betrag in Millimetern Quecksilber an, um welchen p den Wert überschreitet, den es haben müsste, damit pv absolut konstant wäre. Diese angegebenen Fehler schliessen nicht nur die ein, welche von der Einstellung des Manometers und der Ablesung des Fernrohres herrühren, sondern auch die mit der Volummessung verbundenen und als Folge von Temperaturschwankungen auftretenden. Die letztere Fehlerquelle ist natürlich bei höheren Drucken von grösserem Gewicht. Man wird sehen, dass die erreichte Genauigkeit sehr bemerkenswert ist. Sogar bei den höheren Drucken beträgt der mittlere Fehler nur etwa 0·001 mm, während er bei den niedrigeren Drucken der Tabellen 3—7 weniger als 0·0004 mm beträgt. Dabei muss in Betracht gezogen werden, dass die Werte, auf die sich diese Fehler beziehen, die Mittel aus nur zwei Beobachtungen sind.

Das Neigemanometer hat sich in hohem Grade zur Operation mit sehr kleinen Drucken geeignet erwiesen, indem die Ergebnisse etwa 25mal besser als Amagats Messung sind. Es konnte kaum erwartet werden, dass der mittlere Fehler weniger als eine Wellenlänge von gelbem Licht betragen würde[1]). Drückt man den mittleren Fehler als Druck aus, so entspricht derselbe der Änderung des Atmosphärendruckes, welche bei einer Niveauerhöhung um 4 mm eintritt.

---

[1]) Früher habe ich einmal einen Apparat ausgedacht, mit dessen Hilfe vermutlich eine zehnmal grössere Genauigkeit zu erreichen gewesen wäre. Zwei nahezu senkrecht von den Quecksilberoberflächen reflektierte Lichtstrahlen sollten durch eine ähnliche Vorrichtung, wie sie bei der Untersuchung des Brechungsvermögens von Gasen (Proc. Roy. Soc. **59**, 200. 1896) verwendet wurde, zur Interferenz gebracht werden. Versuche ergaben, dass die Methode ausführbar ist, aber die Empfindlichkeit ist in anbetracht der Thatsache, dass nach Hertz der Dampfdruck des Quecksilbers bei den in Betracht kommenden Temperaturen sich selbst auf 0·001 mm beläuft, zu gross.

Mit Wasserstoff wurde mehr als eine Beobachtungsreihe ausgeführt. Das angeführte Beispiel ist in mehreren Beziehungen nicht das befriedigendste, aber es ist gewählt worden, da in dieser Reihe die grössten Verdünnungen erreicht wurden. Das Gas wurde mit Phosphorpentoxyd getrocknet und in der schon beschriebenen Weise in den Apparat gebracht. Es wurde für hinreichend erachtet, nur die Werte anzuführen, welche den drei letzten Kolumnen der Tabellen 1—7 entsprechen; die erste giebt den Druck in Millimetern Quecksilber, die zweite die Abweichung von pv von dem als Einheit betrachteten Mittelwerte der Reihe, die dritte den Fehler in p von dem Werte, der sich aus der vollständigen Konstanz von pv herleitet.

Tabelle 8. Wasserstoff.

Oktober-November 1900.

Druck in mm Hg	Abweichung von pv	Fehler von p in mm	Druck in mm Hg	Abweichung von pv	Fehler von p in mm
1·43	+ 0·0025	+ 0·0036	1·44	+ 0·0018	+ 0·0026
1·31	+ 0·0030	+ 0·0039	1·18	— 0·0005	— 0·0006
1·20	+ 0·0002	+ 0·0002	1·00	+ 0·0009	+ 0·0009
1·11	— 0·0012	— 0·0013	0·87	+ 0·0007	+ 0·0006
0·97	— 0·0005	— 0·0005	0·77	+ 0·0005	+ 0·0004
0·86	— 0·0002	— 0·0002	0·62	0·0000	0·0000
0·77	— 0·0016	— 0·0012	0·57	— 0·0028	— 0·0016
0·70	— 0·0025	— 0·0017	0·52	— 0·0009	— 0·0005
0·64	+ 0·0007	+ 0·0004	0·48	— 0·0018	— 0·0009
—	—	-	0·42	+ 0·0018	+ 0·0008
0·769	+ 0·0021	+ 0·0016	0·386	0·0000	0·0000
0·624	+ 0·0028	+ 0·0017	0·315	+ 0·0044	+ 0·0014
0·524	0·0000	0·0000	0·264	+ 0·0023	+ 0·0006
0·423	+ 0·0002	+ 0·0001	0·213	+ 0·0014	+ 0·0003
0·335	— 0·0037	— 0·0012	0·168	— 0·0072	— 0·0012
0·279	— 0·0018	— 0·0005	0·140	— 0·0019	— 0·0002
0·196	+ 0·0079	+ 0·0015	0·098	— 0·009	— 0·0099
0·158	+ 0·0064	+ 0·0007	0·080	0·000	0·0000
0·133	+ 0·0053	+ 0·0007	0·068	+ 0·005	+ 0·0003
0·106	— 0·0053	— 0·0006	0·055	+ 0·007	+ 0·0004
0·085	— 0·0037	— 0·0003	0·044	+ 0·007	+ 0·0003
0·070	— 0·0083	— 0·0006	0·036	— 0·005	— 0·0002
0·051	+ 0·007	+ 0·0004	0·027	— 0·047	— 0·0013
0·041	+ 0·002	+ 0·0001	0·023	+ 0·016	+ 0·0004
0·034	— 0·009	— 0·0003	0·018	— 0·054	— 0·0010
0·027	— 0·023	— 0·0006	0·016	+ 0·021	+ 0·0003
0·023	+ 0·036	+ 0·0009	0·013	+ 0·040	+ 0·0005
0·018	— 0·014	— 0·0003	0·010	+ 0·019	+ 0·0002

In einigen der in Tabelle 8 wiedergegebenen Beobachtungsreihen scheint eine solche Tendenz zu bestehen, dass die positiven Fehler sich

gegen den Anfang der Reihe anhäufen, d. h. dass pv ein wenig mit p abnimmt. An diesem Punkte trat der Zweifel auf, dass der Abstand zwischen den Glasspitzen des Manometers nicht ganz konstant sei, doch wurde, wie berichtet, die Befürchtung nicht bestätigt. Es ist ganz wohl möglich, dass bei den höheren Drucken und kleineren Volumen die Temperaturschwankungen nicht belanglos waren. Wahrscheinlich würden sie sich in der erwähnten Richtung geltend machen, insofern als bei den kleineren Volumen ein grösserer Bruchteil des Gases in den Verbindungsstücken wäre, etwas höher im Zimmer und darum wärmer. Es wurde hierfür grosse Sorgfalt aufgewendet, und ich konnte nicht zur Überzeugung gelangen, dass wirklich eine Temperaturstörung bestand. In anderen Reihen unter Wasserstoff ist jene Tendenz kaum augenfällig, und daher bleibt es zweifelhaft, ob eine wirkliche Andeutung einer Abweichung vom Boyleschen Gesetze vorliegt. Besonderes Interesse wurde auf die niedrigeren Drucke gerichtet, und deshalb wurde vielleicht weniger Mühe auf die Beobachtungen der höheren Drucke verwendet, wo in jedem Falle der Fehler verhältnismässig kleiner sein würde. Einige von den Beobachtungen wurden auch nicht wiederholt. Ein anderer Punkt, der erwähnt werden soll, ist der, dass die Mittelwerte mit Rücksicht auf die Werte pv gewählt worden sind, und dass in vielen Fällen eine andere Wahl den mittleren Fehler in der letzten Kolumne wesentlich herabsetzen würde.

Nachdem ich den Apparat und die Versuchstechnik mit Wasserstoff und Stickstoff sorgfältig ausprobiert hatte, kehrte ich mit Spannung zum Sauerstoff zurück. Besondere Mühe wurde darauf verwendet, Gewissheit zu erlangen, dass das Gas rein und vor allem trocken war. Zu diesem Zwecke wurden Glasröhren hergestellt, welche Kaliumpermanganat und Phosphorpentoxyd enthielten, und diese wurde an eine Abzweigung des Dreiweghahnes angeschmolzen. Wenn ein hohes Vakuum durchgängig erzeugt war, wurde es allmählich erhitzt und etwas Sauerstoff abgelassen. Das Phosphorpentoxydrohr (von erheblicher Kapazität) wurde dann eine kurze Zeit mit Gas angefüllt stehen gelassen, worauf das Gas durch den Dreiweghahn zu einem Druck von etwa 10 cm eingelassen wurde. Mit Rücksicht auf die Reinerhaltung des verdünnten Gases ist zu bemerken, dass die Versuchsanordnung günstig war, insofern als die letzten Stufen erst erreicht wurden, als der Apparat eine oder zwei Wochen mit dem in Untersuchung befindlichen Gase in Berührung war. Jede Verunreinigung, die während der ersten wenigen Tage vom Glase herrühren konnte, wurde zum grössten Teile entfernt, ehe die letzten Stufen der Verdünnung erreicht wurden.

Ehe mit den regelmässigen Reihen begonnen wurde, wurden besondere Beobachtungen, die sich über mehrere Tage erstreckten, in dem Druckgebiet (von 1 – 0·5 mm), in welchem Bohr Anomalien fand, gemacht. Keine Unstetigkeit konnte gefunden werden. Jedwelche Beobachtung, die innerhalb einiger Minuten nach der Druckänderung gemacht wurde, wurde nach dem Intervall einer Stunde oder nach längerer Zeit bestätigt. Z. B. wurde am 29. November $12^h 25^m$ der Druck, welcher einige Zeit auf 0·80 mm gestanden hatte, auf 0·65 mm erniedrigt. Um $8^h 0^m$ war der Druck unverändert. In keinem Falle war das Verhalten in irgend einer Beziehung abweichend von dem, das an den anderen Gasen beobachtet worden war. Allerdings zeigte eine vorläufige Reihe beim Berechnen der Beobachtungen bei kleineren Volumen einen grösseren Druck, ähnlich der beim Wasserstoff beobachteten Tendenz, aber in den nun folgenden regelmässigen Reihen, welche sich vom 27. November bis 9. Dezember erstreckten, ist die Tendenz kaum zu erkennen.

Eine Besichtigung der Werte der Tabelle 9 zeigt, dass Boyles Gesetz praktisch bis zur Grenze der Genauigkeit der Messungen bestätigt wurde, und dass im besonderen kein derartiger Abfall des Wertes von pv bei niedrigen Drucken, wie er von Bohr beobachtet wurde, stattfand. Ich bin nicht im stande, eine Vermutung zu hegen über den Grund der Verschiedenheit unserer Versuche. Ich kann nur annehmen, dass die-

Tabelle 9. Sauerstoff.

Druck in mm *Hg*	Abweichung von pv	Fehler von p in mm	Druck in mm *Hg*	Abweichung von pv	Fehler von p in mm
1·53	+ 0·0016	+ 0·0024	0·580	— 0·0035	— 0·0020
1·17	— 0·0012	— 0·0014	0·472	+ 0·0005	+ 0·0002
0·95	+ 0·0005	+ 0·0005	0·396	— 0·0007	— 0·0003
0·80	+ 0·0007	+ 0·0006	0·321	+ 0·0016	+ 0·0005
0·65	+ 0·0012	+ 0·0008	0·255	+ 0·0012	+ 0·0003
0·57	— 0·0009	— 0·0005	0·212	+ 0·0016	+ 0·0003
0·51	— 0·0014	— 0·0007	—	—	—
0·47	— 0·0014	— 0·0007	—	—	—
0·43	+ 0·0009	+ 0·0004	—	—	—
0·288	+ 0·002	+ 0·0007	0·142	+ 0·005	+ 0·0007
0·233	0·000	0·0000	0·115	+ 0·009	+ 0·0011
0·196	0·000	0·0000	0·094	— 0·019	— 0·0018
0·159	+ 0·005	+ 0·0008	0·077	0·000	0·0000
0·125	— 0·002	— 0·0003	0·062	+ 0·012	+ 0·0007
0·103	— 0·009	— 0·0010	0·051	— 0·012	— 0·0006
0·068	— 0·002	— 0·0002	0·034	0·000	0·0000
0·056	+ 0·005	+ 0·0003	0·029	+ 0·059	+ 0·0017
0·048	+ 0·019	+ 0·0009	0·022	— 0·042	— 0·0009
0·038	+ 0·009	+ 0·0004	0·019	+ 0·023	+ 0·0004
0·029	— 0·019	— 0·0005	0·014	— 0·035	— 0·0005
0·025	— 0·009	— 0·0002	—	—	—

selbe irgendwie mit der Beschaffenheit des Gases zusammenhängen muss, welche vielleicht noch durch Wechselwirkung mit dem Glase oder mit dem Quecksilber verwickelter ist.

Als Endergebnis der Beobachtungen an den drei Gasen kann die volle Bestätigung des Boyleschen Gesetzes zwischen 1·5 und 0·01 mm Quecksilber Druck betrachtet werden. Wenn irgend ein Zweifel besteht, so ist dies bezüglich des Wasserstoffs, welcher für die höchsten Drucke anscheinend etwas zu hohe Drucke ergiebt. Wenn wir jedoch die Kleinheit des Betrages und die verschiedenen Komplikationen, auf welche dies zurückgeführt werden kann, wie auch die a priori bestehende Wahrscheinlichkeit in Betracht ziehen, so können wir wohl nur zögernd die Abweichung vom Boyleschen Gesetze als wirklich existierend anerkennen.

Soweit als durch die gegenwärtigen Resultate die Frage geregelt werden kann, rechtfertigen sie in vollem Umfange innerhalb der angegebenen Druckgrenzen sowohl für Stickstoff wie für Wasserstoff die gewöhnliche Benutzung von McLeods Messung. Dasselbe kann wohl vom Sauerstoff gesagt werden, aber bis die Abweichung von den Versuchen von Bohr aufgeklärt werden kann, muss die Notwendigkeit einiger Zurückhaltung zugegeben werden.

In jedem Falle hat sich das neue Manometer erfolgreich bewährt zur Messung kleiner Drucke bis etwa $^1/_{2000}$ mm Quecksilber. Es war von Herrn Gordon unter meiner Leitung gebaut worden.

Versuch einer Theorie der kolloidalen Auflösung.

Von

F. G. Donnan[1].

(Mit 2 Figuren im Text.)

Die am meisten angenommene Ansicht über „kolloidale" Lösungen, eine Ansicht, die auf experimenteller Grundlage und durch thermodynamische Betrachtungen definiert worden ist, scheint die zu sein, dass derartige Lösungen in Wirklichkeit Komplexe zweier Phasen sind, von denen die eine in einem Zustande ausserordentlich feiner Verteilung in der anderen besteht. Es ist jedoch zu beachten, dass die Benennung solcher Komplexe mit „Suspensionen" keine zureichende Beschreibung darstellt; denn wir haben es nicht so sehr mit einer gewissen Art von Gemischen oder Pseudolösungen, als vielmehr mit einem besonderen Zustand der Materie zu thun, nämlich mit dem „kolloidalen" Zustand. Dieser fundamentale Punkt war von Graham klar gekennzeichnet worden, aber es scheint, dass er von einigen späteren Forschern ausser acht gelassen worden ist. So ist von Krafft[2]) eine Theorie kolloidaler Lösungen entwickelt worden, welcher die Annahme zu Grunde liegt, dass die Molekeln von kolloidal gelösten Stoffen umeinander in geschlossenen Bahnen rotieren und daher keinen osmotischen Druck hervorrufen. Abgesehen von der Erwägung, dass eine derartige Theorie unzureichend ist, insofern als sie keine Erklärung dafür giebt, warum diese kugelförmigen Gebilde nicht selbst auch Bewegungen mit Ortsveränderungen ausführen sollten, ist es klar, dass eine solche Theorie in jedem Falle sehr unzureichend sein muss, denn es ist einleuchtend, dass — die Existenz jener vermuteten Sachlage zugegeben — der eigentliche Hauptpunkt in der Begründung, wie ein solcher Zustand zustandekommt, liegt.

Was wir thatsächlich zu erklären haben, ist das Folgende. Ein fester Stoff C zerfällt oder verteilt sich, wenn er mit gewissen flüssigen Medien in Berührung gebracht wird, in diesen ohne Aufwendung äusserer

---

[1]) Nach dem Manuskript übersetzt von W. Böttger.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1334 (1896).

mechanischer oder elektrischer Arbeit in einer Weise, dass der Zerteilungsvorgang nicht bis in molekulare Grenzen erfolgt. In das flüssige Medium scheinen dann kleine Teilchen von *C* eingestreut zu sein, welche noch so viel grösser als molekulare Gebilde sind, dass sie ein durchschnittlich fast gleichförmiges Zusammenstossen erfahren und deshalb nur eine sehr geringfügige translatorische Bewegung besitzen [1]). Diese Komplexe sind überdies solche, dass Temperaturänderungen oder Zusätze geringer Mengen anderer Stoffe häufig die plötzliche Fällung des Stoffes *C* bedingen.

Der Gegenstand der folgenden Bemerkungen besteht in einem Versuch, die Fundamentalbegriffe von Laplaces Theorie der Kapillarität auf das Gleichgewicht der intermolekularen Anziehungskräfte an der Trennungsfläche des festen und des flüssigen Stoffes anzuwenden.

Wir wollen uns zunächst zur Betrachtung des Zustandes zwischen einem krystalloiden festen und einem flüssigen Stoff, welcher jenen löst, wenden.

Hier müssen wir die Voraussetzung machen, dass jedes an der Oberflächenschicht des festen Stoffes befindliche Molekül einer resultierenden, nach innen gerichteten (Anziehungs-) Kraft unterliegt.

Betrachten wir irgend ein kleines Volumelement in der Nähe der Oberfläche des festen Stoffes und speziell sein statisches Gleichgewicht, so finden wir, dass eine sehr grosse, nach innen gerichtete Kraft darauf wirkt. Gehen wir jedoch dazu über, die Wirkungen an der Oberfläche von einem molekular-kinetischen Standpunkte zu betrachten, so ist es klar, dass, obgleich die an der Oberfläche nach innen wirkenden Kräfte zureichend sind, um in jedem Augenblicke die grosse Mehrzahl der Moleküle festzuhalten, dennoch Moleküle, welche eine Geschwindigkeit besitzen, die die grosse Zahl der um den Durchschnitt schwankenden Werte überschreitet, die Oberflächenschicht durchdringen können. Auf solche Weise wird sich eine nach aussen gerichtete Molekularströmung herausbilden, und der Ausgleich derselben durch eine rückwärts gerichtete Strömung von „gelösten" Molekülen stellt das molekulare Gleichgewicht zwischen dem festen krystalloiden Stoff und seiner wirklichen Lösung her.

[1]) Ist es nicht möglich, dass das kleine Diffusionsvermögen und der kleine osmotische Druck, welche „gelösten" Kolloiden zukommen, auf den Umstand zurückzuführen wären, dass die Teilchen, wenn sie auch viel grösser als chemische Molekeln sind, doch immerhin klein genug sind, dass sie einem ungleichen molekularen Zusammenstossen unterliegen und somit kleine gleichsam molekulare Bewegungen ausführen?

Sonach ist ein krystallinischer, in seine gesättigte Lösung getauchter Stoff (*a*) in statischem Gleichgewicht unter einem hohen Kompressionsdruck, (*b*) in dynamischem Gleichgewicht unter dem Einflusse gleicher und entgegengesetzter Molekularströmungen.

Dies sind in der That die Fundamentalprinzipien der molekularkinetischen Theorie, welche von van der Waals in der Theorie der Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes mit so grossem Erfolge entwickelt worden ist.

Ist ein fester Krystall mit einem Gase unter gewöhnlichem Drucke oder mit einer Flüssigkeit, in welcher derselbe praktisch unlöslich ist, in Berührung, so ist die nach innen gerichtete auf die Moleküle der Oberflächenschicht wirkende Kraft sehr gross und damit die auswärts gerichtete Molekularströmung sehr klein. Wenn jedoch der feste Stoff mit einer Flüssigkeit in Berührung gebracht wird, welche denselben in erheblichem Betrage lösen kann, so ist die nach innen resultierende Kraft infolge der auf die Moleküle der Oberflächenschicht durch den flüssigen Stoff ausgeübten Anziehung stark vermindert. Daher steigt die auswärts gerichtete molekulare Strömung zu einem merklichen Betrage, und es findet wirkliche Lösung oder wirkliche molekulare Vermischung statt. Dessen ungeachtet bleibt die auf jedes kleine Volumelement des festen Stoffes in unmittelbarer Nähe einer Zwischenfläche wirkende Resultante nach innen gerichtet, so dass die Masse ihren molaren Zusammenhang behält, d. h. im statischen Gleichgewicht bleibt.

Durch die vorangehenden Bemerkungen soll die Auffassung hervorgehoben werden, dass der Prozess der Lösung eines krystallinischen Stoffes, ein Prozess, der einen bestimmten von der Temperatur abhängigen Gleichgewichtspunkt erreicht, ein Fall dynamisch molekularer Zertrümmerung eines Mediums ist, von welchem jedes Volumelement in mechanischem Gleichgewicht ist.

Die hier für den Lösungsprozess kolloidaler Stoffe aufgestellte Theorie betrachtet dieses Phänomen als einen Prozess molarer oder mechanischer Zertrümmerung, welche auf das Nichtbestehen von statischem (mechanischem) Gleichgewicht in der dünnen Oberflächenschicht des festen Kolloids, wenn dieses mit gewissen flüssigen Medien in Berührung ist, zurückzuführen ist.

Wir wollen uns nun zur Betrachtung des von den Flächen AB, CD begrenzten und von dem flüssigen Medium O umgebenen festen Stoffes I wenden. (Es ist zureichend, das Gebilde in zwei Dimensionen zu betrachten.) de soll irgend ein kleines Volumelement des Stoffes I sein, welches gerade an der Grenzfläche AB liegt. Dann wirken auf

de die beiden in der Figur angegebenen Kräfte *r* und *l*; *l* resultiert von der Anziehung von *I* und *r* von der von *O*. Für krystallinische feste Stoffe ist $l > r$. Für kolloidale Stoffe in Berührung mit gewissen Flüssigkeiten nehmen wir an, dass $r > l$ ist. Daraus folgt dann, dass der feste Stoff *I* sich im Medium *O* verteilen wird. Es ist schwer, sich eine genaue Vorstellung davon zu machen, was wirklich geschehen wird. Wahrscheinlich zerteilt sich der feste Stoff in *O* hinein in ausserordentlich dünnen Schichten oder sehr dünnen und unendlich verzweigten Fäden[1]). Es erhebt sich nun die Frage, in welchem Umfange der Vorgang stattfinden wird. Wenn derselbe fortdauert, so ist es es klar, dass die molekulare Grenze endlich erreicht sein, und dass eine wirkliche Lösung oder eine wirkliche molekulare Vermischung entstehen muss. Wenn ein kolloidaler Stoff eine kolloidale Lösung giebt, so leuchtet ein, dass etwas bestehen muss, was den Zertrümmerungsprozess aufhebt, lange ehe die molekulare Grenze erreicht ist, und dennoch in einem Punkte, in welchem das entstehende „Korn" aussergewöhnlich klein ist.

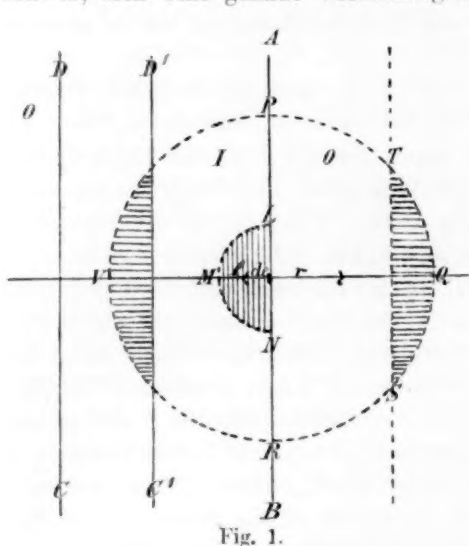


Fig. 1.

Der Kernpunkt der hier entwickelten Theorie liegt in der Natur der Annahme, durch welche die Einschränkung des Zertrümmerungsprozesses erklärt wird.

Wir wollen annehmen, dass die Anziehung des in dem Halbkreise **PQR** enthaltenen Stoffes einen sehr grossen Teil der von der zur Rechten von *de* liegenden unendlichen (oder praktisch unendlichen) Masse von *O* ausgeübten bilde. Ebenso soll die von **LMN** ausgeübte Anziehung denselben grossen Bruchteil der von der gesamten praktisch unendlichen Masse von *I* auf *de* gerichteten Anziehung bilden. Diese Kreise

[1]) Es ist zu beachten, dass das feste Kolloid nicht in einem explosionsartigen Zustande ist; denn die Zertrümmerung betrifft nur die dünnen Oberflächenschichten, so dass der Vorgang der „Lösung" des Kolloids nicht notwendig rasch sein wird.

entsprechen thatsächlich den sogenannten „molekularen Wirkungssphären". Wir setzen nicht nur voraus, dass $r > l$, sondern auch, dass der Halbkreis $PQR >$ der Halbkreis LMN ist. Dies führt zu der Annahme, dass nicht nur die Anziehung von O für das Element de von I grösser als die Anziehung von I auf de selbst (d. h. grösser als die molekulare „Kohäsion" von I), sondern dass die anziehende Kraft im letzteren Falle mit zunehmendem Abstand rascher abnimmt als im ersteren Falle. Es ist unschwer, ein Kraftgesetz zu finden, welches diesen Bedingungen genügt, obgleich eine derartige Formulierung bei Berücksichtigung unseres jetzigen Mangels an Kenntnissen nur den Zweck einer Erläuterung haben kann.

Nehmen wir z. B. an, dass die anziehende Kraft zwischen zwei kleinen Massenelementen m_1, m_2 gegeben sei durch:

$$F = k_{12}\, m_1 . m_2 . e^{-\lambda r}.$$

Die Anziehung einer unendlichen Masse des Stoffes O (von der Dichte ϱ_0) auf das Massenelement $\varrho_1 dv$ des Mediums I ist gegeben durch:

$$r = F_{(OI)} = \frac{k_{OI}\, \pi\, \varrho_0\, \varrho_1}{\lambda_{OI}^2}\, dv,$$

während die Anziehung der unendlichen Masse von I auf $\varrho_1 dv$ gegeben ist durch:

$$l = F_{(II)} = \frac{k_{II}\, \pi\, \varrho_I^2}{\lambda_{II}^2}\, dv.$$

Es soll nun vorausgesetzt werden, dass λ_{OI} viel kleiner als λ_{II} ist, während k_{OI} und k_{II} entweder gleich oder nicht sehr verschieden sein sollen. Dann ergiebt sich, dass $r > l$, und dass die molekulare Anziehungssphäre für $O - I$ grösser als die Sphäre molekularer Anziehung für $O - O$ ist.

Es leuchtet ein, dass die gemachten Annahmen hinreichen, um zu erklären, warum der Vermischungsvorgang vor Erreichung der molekularen Grenze aufhört, ohne dass irgend welche von der verschiedenen Krümmung herrührende Wirkungen in Betracht gezogen würden.

Wir setzen nunmehr voraus, dass die Schichten, Fäden oder Teilchen so dünn geworden sind, dass die Fläche CD eine Lage $C'D'$ innerhalb des Halbkreises PVR einnimmt. Dann wird der Wert der Kraft r verkleinert sein, da dann eine von O herrührende wirksame Komponente zur Linken von de thätig sein wird. In der That steht die von O herrührende Anziehung zur früheren im Verhältnisse von $PRST$ zum Halbkreise PQR. Gleichzeitig wird der Wert der Anziehung l praktisch nicht geändert werden, solange die Fläche $C'D'$ innerhalb des Halbkreises PVR, aber ausserhalb des Halbkreises LMN

liegt. Somit giebt es eine kritische Dicke von *I*, bei welcher die Kräfte *r* und *l* sich gerade ausgleichen, und die Berechnung dieser kritischen Schichtdicke ist eine verhältnismässig einfache Aufgabe, sobald irgend ein Gesetz über die Kräfte gegeben ist. Nach Erreichung dieses Zustandes der Verteilung hört die Zertrümmerung auf, und das Ergebnis ist ein zweiphasiges Medium, welches aus dem Stoffe *I* besteht, der sich in einem Zustand ausserordentlich feiner Verteilung in dem Stoffe *O* befindet. Ein derartiges Medium entspricht nach dieser Theorie einer kolloidalen oder Pseudolösung. Die nebenstehende Fig. 2, welche ohne Erläuterung zu verstehen ist, stellt den Fall dar, dass kugelige Gebilde von *I* im Medium *O* verteilt sind.

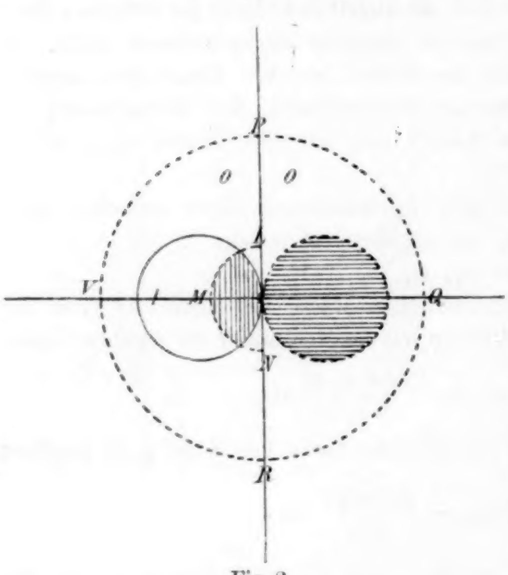


Fig. 2.

Wenn das Medium *I* durch Verdampfen oder auf andere Weise entfernt wird, entsteht ein netzartiges, durch *O* verteiltes Gewebe von *I*, und es entsteht eine mehr oder weniger elastische Gallerte (vgl. die Ansichten von van Bemmelen)[1]).

Für Schichtdicken, welche grösser als der kritische Wert sind, hat das Medium *I* eine Tendenz, seine mit *O* gemeinsame Oberfläche zu vergrössern, d. h. es besitzt eine wesentlich negative Oberflächenspannung. Für geringere Schichtdicken als die kritische wird jedoch eine positive Oberflächenspannung bestehen. Deshalb würden, wenn *I* in *O* durch chemische Vorgänge erzeugt wird, die Teilchen von *I* bis zur kritischen Grösse wachsen und dieselbe behalten. Diesem Fall begegnet man in der Chemie sehr häufig.

Es leuchtet ein, dass ein gegebener Stoff einem Medium gegenüber sich als Kolloid und einem anderen gegenüber sich als Krystalloid ver-

[1]) Die Thatsache, dass man von einer kolloidalen Lösung kontinuierlich zu einer Gallerte, welche Widerstand gegen Gestaltsänderungen besitzt, gelangen kann, ist ein wichtiger Beweis, dass eine solche Lösung molare Diskontinuität besitzt.

halten kann, so dass wenn ein Kolloid als ein Stoff definiert wird, der derartige unter die kolloidalen gerechnete Pseudolösungen bildet, die Beschreibung unbestimmt sein wird, solange nicht das andere Medium, d. h. das Lösungsmittel bestimmt ist. Dieser Umstand wird durch die von Krafft mit Seifen erhaltenen Ergebnisse, welcher fand, dass diese Stoffe mit Alkohol wirkliche Lösungen, aber mit Wasser kolloidale Lösungen geben, gut erläutert. Es giebt kein Moment, das die teilweise kolloidale Verteilung in einem gegebenen Medium und die gleichzeitige teilweise wirklich molekulare Lösung verhindern sollte[1]). Daher kann es wohl alle möglichen Abstufungen zwischen rein kolloidalen Komplexen und wirklichen molekularen Lösungen geben.

Bekanntlich sind die intermolekularen Anziehungskräfte Funktionen der Temperatur. Daher mag es für jede kolloidale Lösung eine Temperatur geben, bei welcher $r < l$ wird für den festen Stoff. Bei dieser Temperatur wird das Kolloid aus der Lösung niedergeschlagen werden. Es leuchtet ferner ein, dass der Zusatz kleiner Mengen gewisser Stoffe den kolloidalen Stoff fällen kann; denn der Wert der Anziehung durch das andere Medium wird dadurch geändert werden.

Nach der hier entwickelten Theorie sind Stoffe, die Pseudolösungen bilden, im allgemeinen solche, bei denen die intermolekularen Kräfte klein sind und verhältnismässig rasch mit zunehmendem Abstand abnehmen. Es wäre deshalb nicht überraschend, wenn solche Stoffe geringes Krystallisationsvermögen besässen, d. h. geneigt wären, sich im amorphen oder isotropen Zustande abzuscheiden. Anscheinend besteht kaum Zweifel, für die Existenz eines solchen Zusammenhanges.

Die in der voraufgehenden Theorie gemachten Annahmen sind mir als die einfachsten erschienen, die zur Erklärung der bekannten Phänomene erforderlich sind. Es muss jedoch hervorgehoben werden, dass das gleichzeitige Stattfinden von $F_{01} > F_{11}$ mit $R_{01} > R_{11}$ (wo R den Radius der Sphäre molekularer Anziehung in dem schon erläuterten Sinne bedeutet) keineswegs eine notwendige ist.

Es müssen vielmehr neun Fälle betrachtet werden[2]).

Zunächst sollen die Werte der Anziehungskräfte erörtert werden. Bezeichnen wir die Medien mit A und B, dann haben wir folgende Fälle:

1. $F_{AB} > F_{AA}$ oder F_{BB}: zwei negative Oberflächenspannungen für molare Massen.

[1]) Soviel ich weiss, lenkte W. B. Hardy zuerst die Aufmerksamkeit auf diese Möglichkeit.

[2]) Prof. W. B. Morton bin ich dafür verbunden, dass er mich auf diesen Punkt hingewiesen hat.

2. $F_{AB} < F_{AA}$ oder F_{BB}: zwei positive Oberflächenspannungen für molare Massen.

3. $F_{AA} > F_{AB} > F_{BB}$: Eine positive und eine negative Oberflächenspannung für molare Massen.

Betrachten wir die Sphären molekularer Anziehung (R), so haben wir in gleicher Weise:

α. $R_{AB} > R_{AA}$ oder R_{BB},

β. $R_{AB} < R_{AA}$ oder R_{BB},

γ. $R_{AA} > R_{AB} > R_{BB}$.

Es besteht nun die mathematische Möglichkeit des Stattfindens je zweier Fälle, nämlich je eines von beiden Reihen.

1α. Gegenseitige Zertrümmerung. Vollkommene molekulare Vermischung?

1β. Gegenseitige Zertrümmerung mit vollständiger molekularer Vermischung.

1γ. Gegenseitige Zertrümmerung. Vollkommene molekulare Vermischung?

2α. Unter gewöhnlichen Bedingungen findet keine Zertrümmerung statt, dagegen vollkommene von *A* in *B* oder von *B* in *A*, wenn der Zustand der Verteilung fein genug ist.

2β. Unter allen Bedingungen keine Zertrümmerung.

2γ. Unter gewöhnlichen Bedingungen keine Zertrümmerung. Wenn der Verteilungszustand hinreichend fein ist, wird *B* sich vollkommen in *A*, aber nicht *A* in *B* zerteilen.

3α. *B* zerteilt sich in *A*. Der Prozess kann vor Erreichung der molekularen Grenze aufhören.

3β. *B* zerteilt sich in *A*, und es entsteht vollkommene molekulare Vermischung. *A* kann sich bei hinreichend feinem Verteilungsgrade in *B* zerteilen.

3γ. *B* zerteilt sich in *A*. Der Prozess kann vor Erreichung der molekularen Grenze still stehen. *A* kann sich bei hinreichend feiner Verteilung in *B* zerteilen.

Der oben schon herangezogene Fall entspricht dem Typus 3α (oder 3β), wenn wir mit *B* das feste Kolloid, mit *A* die Flüssigkeit bezeichnen.

Es kann kaum gesagt werden, inwieweit die anderen Fälle durch bekannte Phänomene verwirklicht sind. Es ist jedoch möglich, dass gerade dem Falle 2γ eine bekannte Erscheinung entspricht. Wenn *B* einen gewissen festen Stoff, *A* ein gegebenes flüssiges Medium bedeutet, dann würde, wenn *B* erst einmal als körnige Masse vorliegt, die Zertrümmerung von *B* in *A* nicht wahrnehmbar sein, da durch die ge-

wöhnlichen Bedingungen mechanischer Zerkleinerung der kritische Wert nicht erreicht werden würde. Aber es ist klar, dass der feste Stoff ***B*** durch chemische Mittel im Medium *A* (als Korn) nicht erhalten werden könnte. Setzen wir weiterhin voraus, dass die wirkliche oder molekulare Löslichkeit von *B* in *A* sehr klein sei, so ist der Zustand des Systems dem Verhalten etwa entsprechend, welches Nickelsulfid gegen kalte verdünnte Salzsäure zeigt. Bekanntlich wird Nickelsulfid durch Schwefelwasserstoff aus einer mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung eines Nickelsalzes nicht gefällt, während sich Nickelsulfid in körniger Masse unter denselben Bedingungen nicht löst.

Zum Schluss muss der Punkt betont werden, dass die entwickelte Theorie nur reversible Vorgänge in Betracht zieht. Demgemäss muss nach der Fällung des Kolloids durch Änderung der Temperatur oder durch Zusatz eines fremden Stoffes das Kolloid wieder in Pseudolösung gehen, wenn die Temperatur auf ihren anfänglichen Wert gebracht oder der fremde Stoff durch Waschen entfernt wird. Obgleich solche reversible Phänomene häufig vorkommen, zeigen die organischen Kolloide jedoch Erscheinungen, welche irreversibel sind. Um diese zu erklären, muss man zu chemischen Veränderungen Zuflucht nehmen, welche die sehr instabilen Moleküle betreffen, aus denen die organischen Kolloide oft aufgebaut sind.

Chemisches Laboratorium,
University-College, London W., Weihnachten 1900.

Die Resorption einer Lösung durch eine andere.

Von

Dr. med. **Max Oker-Blom,** Willmanstrand (Finnland).

Damit ein gelöster Stoff den ihm zukommenden osmotischen Druck entfalten, sowie die entsprechende Arbeit leisten kann, ist es bekanntlich eine unerlässliche Bedingung, dass eine Scheidewand, welche für ihn undurchlässig, für das Wasser dagegen durchlässig ist, die Lösung vom reinen Lösungsmittel trennt. Wird nun dieses durch eine Lösung eines Stoffes ersetzt, für welchen die Scheidewand mehr oder weniger durchlässig ist, so können je nach der Konzentration der resp. Lösungen und dem Durchlässigkeitsgrade der Wand für die resp. Stoffe osmotische Vorgänge in verschiedenem Sinne hervorgerufen werden.

Bei genauer Kenntnis der Durchlässigkeit einer gewissen Membran für die betreffenden Stoffe, sowie der resp. molekularen Konzentration derselben liessen sich die eintretenden osmotischen Effekte voraussehen.

Obgleich daher die unten folgenden Versuche Ergebnisse aufzuweisen haben, welche einfach aus dem Begriffe des osmotischen Druckes (wir sehen hier von seiner hypothetischen Natur ganz ab), herzuleiten sind, teile ich sie — in anbetracht ihrer ausserordentlichen Bedeutung für die verschiedenartigsten physiologischen Vorgänge in der Tier- wie in der Pflanzenwelt — hier in aller Kürze dennoch mit.

In der von Paul Walden[1]) angegebenen Weise wird am unteren plangeschliffenen Ende eines an beiden Enden offenen, etwa 50 mm langen cylindrischen Glasrohres von etwa 10 mm innerem Durchmesser durch Eintauchen in eine erwärmte Gelatinelösung (1:5), welche mit etwas konzentrierter Ammoniumchromatlösung versetzt ist, eine zarte Gelatinemembran erzeugt. Nachdem die Gelatine in die in Wasser unlösliche Modifikation umgewandelt worden ist, wird in ihr in gewöhnlicher Weise eine Ferrocyankupfermembran entwickelt und das Ganze nachher mit reinem Wasser abgespült.

---

[1]) Über Diffusionserscheinungen an Niederschlagsmembranen: Diese Zeitschr. **10,** 700—701 (1892).

In das unten von der Membran geschlossene Röhrchen werden sodann etwa 3 ccm einer Kupfersulfatlösung gebracht; die obere Öffnung des Rohres wird vermittelst eines durchbohrten und mit einer Steigröhre versehenen Stöpsels luftdicht geschlossen, zu welchem Behufe die Kontaktflächen zwischen dem Stöpsel und den resp. gläsernen Teilen mit geschmolzenem Wachs übergossen werden.

Beim Einsetzen des Stöpsels wird die Kupfersulfatlösung etwa 50 bis 70 mm hoch in die Steigröhre — welche von 1 ccm Flüssigkeit auf eine Länge von etwa 123 mm gefüllt wird — getrieben.

Das Ganze wird durch eine Klemme in vertikaler Lage gehalten, wobei das unten von der Membran geschlossene Röhrchen (*J*) in einem weiteren, etwas *NaCl*-Lösung enthaltenden Gefässe (*A*) zu hängen kommt. Sodann wird das Sinken, resp. Steigen des Flüssigkeitsfadens in der Steigröhre während mehrerer Stunden, bezw. Tage beobachtet.

Die Stellung des Flüssigkeitsfadens am Anfange des Versuches wird mit 0 bezeichnet; das Steigen, bezw. Sinken des Fadens wird mit +, bezw. — in Millimetern angegeben.

Versuch	Zeit	Steighöhe in mm	Minuten pro mm
I. (27. III.)	1 30 nachm.	0	
J: 0·5-norm. $CuSO_4$	1 31	− 8	
A: 1·0-norm. *NaCl*	1 32	−16	
$\frac{J}{A} = c \cdot \frac{67·5}{182}$	1 33	−23	
	1 35	−32	
	1 47	−31	6·3
	2 16	−26	
	3 40	−13	5·2
	4 25	− 5	
	6	+14	5·2
	8 30	+43	
II. (6. IV.)	12 am Tage	0	
J: 0·25-norm. $CuSO_4$	12 03	− 1	
A: 1·0-norm. *NaCl*	12 10	− 1	5·4
$\frac{J}{A} = c \cdot \frac{33·75}{182}$	12 15	0	
	12 24	+ 2	
	12 37	+ 4	6·8
	1 09	+ 9	
	1 45	+14	10·8
	2 40	+23	
	4	+32	10·6
	7	+49	
	10 nachm.	+59	Blaufärbung
(7. IV.)	10 vorm.	+75	in *A*
III. (26. III.)	12 25 nachm.	0	
J: 0·125-norm. $CuSO_4$	1 30	− 8	
A: 1·0-norm. *NaCl*	2 35	−13	
$\frac{J}{A} = c \cdot \frac{16·88}{182}$	3 35	−12	25
	4 40	−10	

Versuch	Zeit	Steighöhe in mm	Minuten pro mm
(26. III.)	5 30 nachm.	— 8	25
	10 15	+ 4	
(27. III.)	9 15 vorm.	+ 28	29·7
	3 30	+ 41	
	10 nachm.	+ 52	
(28. III.)	10 vorm.	+ 72	36
	10 nachm.	+ 92	
(29. III.)	9 vorm.	+ 109	Blaufärbung in *A*
IV. (10. IV.)	12 51 nachm.	0	
J: 0·083-norm. $CuSO_4$	1	— 7	
A: 1·0-norm. $NaCl$	2	— 15	
$\frac{J}{A} = c \cdot \frac{11 \cdot 2}{182}$	4	— 22	
	12 nachts	— 37	
(11. IV.)	9 vorm.	— 45	
	10 nachm.	— 52	Blaufärbung in *A*
(12. IV.)	9 vorm.	— 55	
	9 nachm.	— 59	Neue $NaCl$-Lösung in *A*
(13. IV.)	9 vorm.	— 58	390
	10 nachm.	— 56	
(14. IV.)	11 vorm.	— 54	178
	10 nachm.	— 52	
(15. IV.)	9 vorm.	— 46	240
	9 nachm.	— 43	
(16. IV.)	9 vorm.	— 40	

Bei den obigen Versuchen ist die molekulare Konzentration der Innenflüssigkeit in *J* entschieden niedriger als die der Aussenflüssigkeit in *A*. Dem entsprechend finden wir bei sämtlichen Versuchen im Anfange ein Sinken des Flüssigkeitsfadens in der Steigröhre, d. h. einen Flüssigkeitsstrom von *J* nach *A*. Nach einiger Zeit hört das Sinken auf und wird sodann allmählich von einem anhaltenden Steigen des Fadens abgelöst.

Bekanntlich ist die Ferrocyankupfermembran für $CuSO_4$, bezw. seine Ionen undurchlässig, gestattet dagegen dem Wasser wie gewissermassen auch dem $NaCl$ den Durchtritt. Sofort nach Fertigstellung der Anordnung wird das $NaCl$ bestrebt sein, in *J* einzuwandern; da dies aber nicht ganz unbehindert geschehen kann, so wird ein osmotischer Flüssigkeitsstrom von *J* nach *A* die Folge sein, da der osmotische Druck in *A* grösser ist als der in *J*. Inzwischen gelingt es dem $NaCl$ dennoch, die Membran zu durchdringen, und in dem Masse, als dies geschieht, wird das Sinken des Flüssigkeitsfadens in der Steigröhre immer langsamer; und sobald die molekulare Konzentration der an die Membran grenzenden Schichten beiderseits etwa gleich geworden ist, hört das Sinken ganz auf. Zum Gleichwerden der molekularen Konzentration der resp. Grenzschichten tragen hierzu noch folgende Umstände gleich-

zeitig bei. Durch Entweichen von Wasser aus *J* durch die Membran wird die entsprechende Wandschicht in *J* in Bezug auf Kupfersulfat konzentrierter, und aus demselben Grunde wird die gegenüberstehende Wandschicht in *A* in Bezug auf $NaCl$ weniger konzentriert.

Sobald nun etwa gleiche molekulare Konzentration in den resp. Wandschichten erzielt worden ist, bleibt das Gebilde keineswegs in Ruhe. Das $NaCl$ trachtet überall, in die gesamte Flüssigkeit sich gleichförmig auszubreiten, und erfährt auch keine unübersteigbaren Hindernisse in seinem Bestreben. In Bezug auf $NaCl$ wird also die Konzentration, bezw. sein osmotischer Partialdruck früher oder später zu beiden Seiten der Scheidewand gleich.

Anders verhält es sich mit dem Kupfersulfat, für das die Membran undurchlässig ist. Der auf es entfallende osmotische Druck bleibt immerwährend der Flüssigkeit in *J* vorbehalten und addiert sich zu demjenigen des $NaCl$ ebendaselbst. Früher oder später haben wir somit in *J* einen osmotischen Überdruck, der nicht zögert, durch ein Steigen des Flüssigkeitsfadens in der Steigröhre von seinem Vorhandensein einen sichtbaren Ausdruck zu geben.

Wir finden somit, wie — durch den Einfluss der Scheidewand, welcher für $NaCl$ und Wasser durchlässig ist, für $CuSO_4$ dagegen nicht — der anfänglich gegenüber denjenigen in *A* niedrigere osmotische Druck in *J* nach einiger Zeit zunimmt und jenen überragt, sowie die entsprechenden Folgeerscheinungen mit sich bringt. Es kann also eine Lösung, welche einen niedrigeren osmotischen Druck repräsentiert, eine solche von höherem osmotischen Druck durch osmotische Vorgänge in sich aufnehmen oder resorbieren, sobald die Flüssigkeiten von einer Scheidewand getrennt sind, welche den gelösten Stoff jener nicht durchlässt, während die Bestandteile dieser die Wand passieren können.

Dieses Ergebnis muss von fundamentaler Bedeutung für unsere Auffassung der Resorptions- und Sekretionserscheinungen im allgemeinen sein. Zugleich ergiebt sich die ausserordentliche Rolle, welche die membranartigen Gebilde des lebenden Organismus und die osmotischen Erscheinungen bei den verschiedensten Vorgängen in der organisierten Welt, sowohl in der Tier- wie in der Pflanzenwelt, spielen.

Ehe wir den zeitlichen Verlauf und etwaige graduelle Verschiedenheiten der Versuche näher betrachten, sei hervorgehoben, dass dieselben einen unmittelbaren Vergleich nicht unbedingt gestatten; denn die künstlich hergestellten Scheidewände können sowohl in Bezug auf die Dicke der Gelatinehaut wie auf die der Ferrocyankupfermembran verschieden

ausfallen; auch stellt sich mit der Zeit ein störendes Moment dadurch ein, dass die zerbrechliche Membran früher oder später für $CuSO_4$ etwas durchlässig wird, sowie dass sie sich von der Röhrchenwand löst und die Kupfersulfatlösung aus J in A durchsickern lässt. Nur mit der durch diese Versuchsfehler bedingten Reservation wollen die hier mitzuteilenden näheren Verhältnisse betrachtet sein.

Das mit Berücksichtigung der verschieden grossen Dissociationskoëffizienten der resp. Stoffe berechnete ungefähre Verhältnis zwischen der molekularen Konzentration der resp. Kupfersulfat- (J) und Natriumchloridlösung (A) findet sich in der ersten Kolumne der Tabelle angegeben.

Wir entnehmen den Versuchen I—IV, dass das Steigen des erst gesunkenen, bezw. eine gewisse Zeit ruhig gestandenen Flüssigkeitsfadens sich desto früher einstellt, je konzentrierter die angewandte Kupfersulfatlösung in A ist. Sobald der Faden einmal im Steigen begriffen ist, geschieht dies innerhalb gewisser Grenzen mit annäherungsweise gleichmässiger Geschwindigkeit, welche desto grösser ausfällt, je stärker die Konzentration der Kupfersulfatlösung ist.

Wie weit man bei gleichbleibender Konzentration der $NaCl$-Lösung (hier 1·0-normal) mit der Verdünnung der $CuSO_4$-Lösung gehen kann, ohne die resorbierende Wirkung des Kupfersulfats zu vermissen, bleibt — in anbetracht der besonders langen Zeit, welche die Versuche mit sehr verdünnten Kupfersulfatlösungen in Anspruch nehmen, wobei die Membrane schon gefährdet werden — unentschieden.

Eine Kupfersulfatlösung, deren osmotischer Druck mit demjenigen der Natriumchloridlösung verglichen durch die resp. Relationen $\frac{67·5}{182}$, $\frac{33·75}{182}$, $\frac{16·8}{182}$ und $\frac{11·2}{182}$ angegeben wird, entfaltet noch eine ganz bedeutende resorbierende Wirkung auf diese, und die nach einer gewissen Zeit eintretende Resorption erfolgt mit Geschwindigkeiten, welche mit der Konzentration der $CuSO_4$-Lösung Hand in Hand geht.

Eine 0·5-norm. $CuSO_4$-Lösung resorbiert noch ganz begierig eine konzentrierte $NaCl$-Lösung, wie aus dem Versuch V ersichtlich ist.

Versuch	Zeit	Steighöhe in mm	Minuten pro mm
V. (25. III.)	12 45 nachm.	0	
J: 0·5-n. $CuSO_4$	1 10	— 9	
A: konzentriert.	1 35	— 13	
$NaCl$-Lösung	2 20	— 14	
	3 30	— 8	11·1
	6	+ 4	12·5
	7 40	+ 12	12·5
	9 nachm.	+ 18	13·3
(26. III.)	9 vorm.	+ 70	13·8

Dagegen zeigen die obigen Versuche keine Übereinstimmung zwischen dem Betrag des maximalen Sinkens des Flüssigkeitsfadens und der Konzentration der resp. Kupfersulfatlösung, was auf etwaige Ungleichheit der Membranen zurückzuführen ist.

Dass dies thatsächlich der Fall ist, erhellt beim Vergleich der Versuche VI—IX, welche alle vier mit einer und derselben Membran angestellt worden sind. Wir entnehmen diesen Versuchen nicht nur, dass die Zeit, die bis zum Maximum des Sinkens verstreicht, mit steigender Verdünnung der $CuSO_4$-Lösung zunimmt, sondern auch noch, dass der maximale Wert des Sinkens mit der Verdünnung der Kupfersulfatlösung etwa gleichen Schritt hält.

Versuch	Minuten	Steighöhe in mm
VI.	0	0
0·5-norm. $CuSO_4$	5	— 1
	10	0
	13	+ 1
	20	+ 2
	36	+ 6
	74	+ 14
VII.	0	0
0·25-norm. $CuSO_4$	1	— 1
	2	— 2
	7	— 3
	16	— 2
	69	+ 3
VIII.	0	0
0·125-norm. $CuSO_4$	1	— 1
	2	— 2
	4	— 4
	14	— 7
	27	— 8
	37	— 8
	57	— 8
	78	— 8
IX.	0	0
0·0625-norm. $CuSO_4$	1	— 2
	2	— 3
	4	— 5
	13	— 7
	39	— 10
	96	— 20
	13 Stunden	— 44
	25 „	— 60
	48 „	ca. — 70
	72 Stunden	ca. — 70

Dass die Resorptionsgeschwindigkeit nicht nur von der Konzentration der Kupfersulfatlösung, sondern auch von derjenigen der zu

resorbierenden Lösung beeinflusst wird, ergiebt sich aus der einfachen Thatsache, dass diese mit steigender Konzentration von der Membran immer grössere Bewegungshindernisse erfährt, wie es auch die Versuche X und XI illustrieren mögen.

Versuch	Minuten	Steighöhe in mm	Minuten pro mm
X.	0	0	13·6
J. 0·083-norm. $CuSO_4$	30	+ 1	
A. Aqua dest.	90	+ 6	
	150	+ 11	
	176	+ 13	21·9
	221	+ 15	
XI.	0	0	26
J. { 0·083-norm. $CuSO_4$	39	+ 1	
J. { 0·83 -norm. $NaCl$	72	+ 3	
A. 0·83 -norm $NaCl$	312	+ 12	27·1
	987	+ 38	

Auf Grund obiger Versuchsergebnisse und Betrachtungen finden wir somit, dass, wenn zwei Flüssigkeiten durch eine Scheidewand voneinander getrennt sind, welche für alle Bestandteile der einen Flüssigkeit durchlässig, dagegen für einen gewissen gelösten Stoff der anderen undurchlässig ist, der osmotische Druck eben dieses Stoffes schliesslich das Geschick des Gebildes lenken wird. Um Verwechselungen zu vermeiden, dürfte es sich empfehlen, die schliesslich wirksame osmotische Druckkomponente des Gebildes als Resorptionsdruck zu bezeichnen, unter welchem Ausdruck wir also einen osmotischen Druck verstehen würden, welcher — den Partialdruck eines oder mehrerer gelöster Stoffe darstellend — vom resp. osmotischen Partialdrucke der übrigen Bestandteile, sowie ganz besonders von den verschieden grossen Bewegungshindernissen, die eine eingeschaltete halbdurchlässige Scheidewand den sämtlichen Bestandteilen der betreffenden Flüssigkeiten entgegensetzt, abhängig ist.

Anmerkung. Über die Anwendung der hier gewonnenen Gesichtspunkte auf einige Beispiele der Resorptions- und Sekretionsvorgänge im Organismus, sowie über gewisse Beziehungen der obigen Ergebnisse zu dem Begriffe der Isotonie tierischer Gewebe vergleiche meine Mitteilung V über „Tierische Säfte und Gewebe in physikalisch-chemischer Beziehung: Pflüg. Arch. f. d. ges. Physiologie 1901.

Referate.

174. Über die Temperatur der grössten Dichte bei den wässerigen Lösungen von Chlorammonium, Brom- und Jodlithium von L. C. de Coppet (Compt. rend. **131**, 178. 1900). Die molekulare Erniedrigung des Dichtemaximums beträgt für die genannten Stoffe der Reihe nach 7·2, 7·0 und 8·3 im Mittel aus je zwei Werten. Es zeigt sich hierbei im allgemeinen ein Aufsteigen der Zahl mit zunehmender Konzentration. *W. O.*

---

175. Über die Amalgame des Natriums und Kaliums von Guntz und Férée (Compt. rend. **131**, 182—184. 1900). Durch Elektrolyse sind im ganzen vier verschiedene bestimmte Amalgame des Natriums mit 8, 6, 5 und 4 Hg erhalten worden. Kalium giebt sicher das bekannte Amalgam mit 12 Hg; daneben durch Auspressen unter starkem Druck ein quecksilberärmeres; doch konnte dessen Zusammensetzung nicht genau bestimmt werden. *W. O.*

---

176. Elektrokapillare Eigenschaften wässeriger Lösungen von Gouy (Compt. rend. **131**, 255—258. 1900). Die Kurve der Oberflächenspannungen des Quecksilbers in Berührung mit verschiedenen Elektrolyten als Funktion des Potentialunterschiedes wurde untersucht. Sei π der Potentialunterschied, h die Oberflächenspannung (die für normale Schwefelsäure gleich 1000 gesetzt wird), so hat die Kurve in πh verschiedene Gestalt für verschiedene Elektrolyte und Konzentrationen. Zur Kennzeichnung dient e, die Abweichung des Maximums der Oberflächenspannung von 1000, l die Breite der Kurve, d. h. der Potentialunterschied für die Erzeugung der beiden gleichen Oberflächenspannungen von 900 und der Abfall oder der Wert des Differentialverhältnisses $dh/d\pi$. Das Verhältnis des Abfalls auf der positiven und der negativen Seite 820—900 Oberflächenspannung ist mit R bezeichnet.

Es zeigt sich zunächst, dass die Kurven unsymmetrisch sind. Bei äquivalenten Konzentrationen hängt die positive Seite und das Maximum mit dem angrenzenden negativen Zweige fast nur vom Anion ab; der Rest der Kurve wird durch das Kation bestimmt. Wo die beiden Einflüsse einander begegnen, lässt sich nicht genau ermitteln; der Punkt liegt um so tiefer, je stärker die Kurve von der typischen abweicht.

Die nachstehende Tabelle fasst die Einflüsse der Anionen zusammen; e' bedeutet den Einfluss in sehr konzentrierter Lösung, während sich die anderen Zahlen auf normale Lösungen beziehen.

	e	l	R	e'
Basen	—1	„	„	„
Karbonate	+2	1·10	„	+42
Nitrate	—10	1·06	1·2	—34

	e	l	R	e'
Nitrite	— 6	1·08	1·4	„
Sulfate	+ 2	1·13	1·5	+ 9
Sulfite	— 2	„	„	„
Thiosulfate	— 10	0·79	„	— 30
Phosphate	+ 3	1·11	1·7	„
Arsenate	+ 2	1·08	2	+ 4
Borate	— 1	1·12	„	„
Silikowolframate	— 14	0·85	„	„
Sulfide	— 78	0·14	sehr gross	„
Sulfokarbonate	— 101	0	2·3	— 135
Sulfowolframate	— 8	0·88	„	„
Chloride	— 7	0·98	1·9	— 30
Bromide	— 23	0·80	2·0	— 49
Jodide	— 65	0·48	1·7	— 107
Ferrocyanüre	+ 1	1·03	2	„
Platinocyanüre	— 69	0·65	0·85	— 74
Nitroferricyanüre	— 27	„	„	„
Kobalticyanüre	— 17	1·00	„	„
Sulfocyanate	— 45	0·71	1·4	— 100
Acetate	— 4	1·13	1·4	„
Oxalate	+ 1	1·10	1·5	+ 6
Tartrate	— 1	1·10	1·5	— 1

(Wie man sieht, zeigen solche Anionen die grössten Abweichungen, welche besonders beständige Komplexe mit Quecksilber bilden können.)

Sehr konzentrierte Lösungen, Ammoniak und Ammoniumkarbonat, Jodkadmium verhalten sich anomal. Diese Fälle sollen später erörtert werden.

W. O.

---

177. Über das Spektrum des Radiums von E. Demarçay (Compt. rend. **131,** 258—259. 1900). An einem neuen, von S. Curie hergestellten Präparat wurden die früher beobachteten Linien wiedergefunden, während die Baryumlinien sehr schwach geworden waren. Bei der grossen Empfindlichkeit der Baryumreaktion liegt des Schluss nahe, dass das Präparat bereits ziemlich rein gewesen ist.

Zwei von den früher angegebenen Linien werden als zweifelhaft bezeichnet; beide sind sehr schwach. *W. O.*

---

178. Einfluss des Bromwasserstoffs auf die Einwirkungsgeschwindigkeit des Broms auf das Trimethylen von G. Gustavson (Compt. rend. **131,** 273—274. 1900). Durch Anwesenheit geringer Mengen konzentrierter Bromwasserstoffsäure wird der fragliche Vorgang sehr beschleunigt; doch nimmt die Geschwindigkeit während der Reaktion stark ab. Es zeigt sich, dass die Aufnahme des Gases in der bromhaltigen Bromwasserstoffschicht stattfindet. Durch die Bildung des Bromids, das beim Brom bleibt, wird die Löslichkeit des letzteren vermindert, und dadurch erklärt sich die Verlangsamung. Zur „Erklärung“ der katalytischen Wirkung werden in üblicher Weise Zwischenprodukte zwar angenommen, aber nicht in ihrer vorausgesetzten Wirksamkeit erwiesen. *W. O.*

179. Löslichkeit eines Gemenges von Salzen mit einem gemeinsamen Ion von Ch. Thouren (Compt. rend. **131**, 259—261. 1900). Es wurde die Löslichkeit des Kaliumnitrats in Lösungen von Kaliumkarbonat untersucht. Vergleicht man die entsprechende Kurve mit der früher bestimmten beim Zusatz von Chlorkalium, indem man sie auf gleiche Konzentrationen von Kaliumion bezieht, so stimmen beide über ein grosses Stück überein. Bei sehr grossen Konzentrationen gehen sie aber auseinander, entsprechend dem Vorwiegen des Ions KCO_3' in den Karbonatlösungen. Versuche mit Lösungen von Kaliumnitrat in Kaliumbikarbonat ergaben keine einfachen Werte, da das (zur Vermeidung von Zersetzung des Bikarbonats eingeleitete) Kohlendioxyd die Löslichkeit des Kaliumnitrats an sich verändert.

W. O.

---

180. Experimentaluntersuchungen über Händedesinfektion von Theodor Paul und Otto Sarwey. 6. Abhandlung: **Allgemeines über die Chemie der Quecksilberverbindungen als Desinfektionsmittel und über die Prüfung der Händedesinfektionsmethoden, mit besonderer Berücksichtigung der modernen physikalisch-chemischen Theorien** (Münchn. medizin. Wochenschr. 1901 Nr. 12). Vor einigen Jahren haben Th. Paul und B. Krönig durch eine grosse Anzahl von Versuchen nachgewiesen, dass die Desinfektionskraft der Quecksilbersalze, wie auch verschiedener anderer Metallsalze in wässeriger Lösung im engsten Zusammenhange mit deren elektrolytischer Dissociation steht, und dass eine Lösung unter sonst gleichbleibenden Verhältnissen die Bakterien um so schneller abtötet, je grösser die Konzentration der Quecksilberionen in derselben ist (vergl. Diese Zeitschrift **21**, 414 und das Ref. **24**, 525). Besonders deutlich trat dies bei den Halogenquecksilberverbindungen zu Tage, welche sich nach ihrem elektrolytischen Dissociationsgrade in folgender Reihenfolge anordnen: $HgCl_2$, $HgBr_2$, $Hg(CNS)_2$, HgJ_2, $HgCy_2$, wobei das Merkurichlorid am stärksten und das Merkuricyanid am schwächsten dissociiert ist; in derselben Reihenfolge stehen diese Salze auch in Bezug auf ihre Desinfektionskraft, wenn äquimolekulare Lösungen zur Anwendung kommen. Aus denselben Gründen wird die Desinfektionskraft einer Sublimatlösung durch Zusatz der entsprechenden Alkalisalze wie überhaupt durch die Gegenwart von solchen fremden Stoffe geschwächt, welche eine Verminderung der Quecksilberionen bewirken. In vorliegender Abhandlung werden diese Gesetzmässigkeiten, nach denen die bakterientötende Wirkung eines Desinfektionsmittels im hohen Grade von seiner chemischen Konstitution und seinem Lösungszustande abhängig ist, auf praktische Desinfektionsfragen und hauptsächlich auf das ausserordentlich wichtige und trotz aller aufgewandten Mühen bisher noch nicht befriedigend gelöste Problem der Desinfektion der menschlichen Haut, speziell der Hände, angewendet. Auf die Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden, doch sei darauf hingewiesen, dass bei der Herstellung haltbarer Sublimatlösungen in der Praxis vielfach grosse Fehler in dem oben angedeuteten Sinne durch Hinzufügen ungeeigneter Stoffe begangen werden, und dass gerade in der neuesten Zeit eine Reihe von Quecksilberpräparaten zu Desinfektionszwecken in den Handel gebracht und empfohlen worden sind, welche in wässeriger Lösung Eiweiss nicht fällen und stählerne Instrumente nicht angreifen und trotzdem eine starke baktericide Wirkung entfalten sollen. Eine Vereinigung dieser Eigenschaften ist aber aus den oben auseinander gesetzten Gründen nicht möglich, und es kann nicht genug auf die Unhaltbarkeit des besonders durch

Behring in die Desinfektionspraxis eingeführten Grundsatzes hingewiesen werden, dass der desinfizierende Wert der Quecksilberverbindungen im wesentlichen nur vom Gehalt an löslichem Quecksilber abhängig sei, die Verbindung möge sonst heissen, wie sie wolle.

Bei dieser Gelegenheit möchte Ref. mit Rücksicht auf einige in jüngster Zeit in dieser Zeitschrift erschienenen Referate (**36**, 615) über die Beziehungen zwischen der physiologischen Wirkung gelöster Stoffe und ihrer elektrolytischen Dissociation folgendes bemerken. J. F. Clark (Ref. 150) bestimmte die minimale Konzentration einer Anzahl chemischer Substanzen, welche genügt, um die Entwickelung von fünf verschiedenen Schimmelpilzarten gänzlich zu verhindern, und fand, dass die Hypothese, nach welcher „der ionisierte Teil einer gelösten Substanz und nur dieser chemisch wirksam ist", mit seinen Resultaten im Widerspruch steht. Zu einem ähnlichen Ergebnis kam H. L. Stevens (Ref. 149), welcher die Konzentrationen verschiedener Lösungen bestimmte, welche gerade genügen, um die Entwickelung von Pilzsporen zu verhindern. Es ist notwendig, dass bei derartigen Versuchen zwei Punkte streng unterschieden werden: die entwickelungshemmende Wirkung und die keimtötende Wirkung. Unter der entwickelungshemmenden Wirkung eines Stoffes verstehen wir die Fähigkeit desselben, das Wachstum und die Vermehrung der betreffenden Individuen so lange zu verhindern oder doch wesentlich zu beeinträchtigen, als er im Nährboden dieser Organismen anwesend ist. Entfernt man ihn, oder verpflanzt man die Keime auf einen anderen geeigneten Nährboden, so entwickeln sie sich sofort normal weiter. Bei der entwickelungshemmenden Wirkung kommt im allgemeinen die Zeit der Einwirkung nicht in Betracht, es ist vielmehr nur die Konzentration des Giftstoffs massgebend. Mit der keimtötenden Wirkung eines Stoffes ist ein so weitgehender Eingriff in die Lebensthätigkeit der Organismen verbunden, dass diese nach der Entfernung des betreffenden Stoffes nicht im stande sind, sich weiter zu entwickeln, auch wenn wir ihnen die günstigsten Wachstumsbedingungen geben. Das Eintreten dieses Effekts hängt von zwei Faktoren ab: von der Konzentration der Lösung und von der Dauer ihrer Einwirkung. Mit einer Quecksilbercyanidlösung, können wir die Abtötung ebensogut bewirken, wie mit einer äquimolekularen Quecksilberchloridlösung, obwohl erstere viel weniger Quecksilberionen enthält als letztere, nur müssen wir die ionenärmere Lösung entsprechend länger einwirken lassen. Lassen wir die Zeit ausser Betracht, so kommen wir in beiden Fällen zu dem Resultat, dass äquimolekulare Lösungen von Quecksilberchlorid und Quecksilbercyanid die gleiche keimtötende Wirkung besitzen. Dies ist aber, wie schon oben bemerkt wurde, keineswegs der Fall. Bei solchen Versuchen, welche darthun sollen, ob die Giftwirkung eines gelösten Stoffes vom nichtdissociierten Anteil oder von seinen Ionen abhängt, darf daher im allgemeinen nicht die entwickelungshemmende Wirkung, sondern es muss die keimtötende Wirkung zum Vergleich herangezogen werden, bei welcher die Zeit der Einwirkung berücksichtigt wird. Mit diesen Anschauungen steht die von Th. Paul und B. Krönig beobachtete Thatsache im Einklang, dass das Quecksilbercyanid und andere komplexe Quecksilberverbindungen gerade so stark entwickelungshemmend auf Milzbrandsporen einwirken, als das Sublimat, und infolgedessen widersprechen die oben kurz angedeuteten Versuche von J. F. Clark und H. L. Stevens nicht den Gesetzen der elektrolytischen Dissociationstheorie. *Theodor Paul.*

181. Über die Einwirkung von Alkalikarbonatlösungen auf Gips und Anhydrit von Heinrich Vater (Zeitschr. f. Krystall. **31**, 538—578. 1899). Von Gustav Rose u. a. ist beobachtet worden, dass auskrystallisierendes Calciumkarbonat bei Temperaturen über ungefähr 30° je nach Umständen, die noch nicht näher bekannt sind, Aragonit oder Kalkspat, unter dieser Temperatur aber in der Regel Kalkspat bildet. Doch sind drei Fälle veröffentlicht, wo unterhalb 30° Aragonit entstanden sein soll, von denen zwei in früheren Veröffentlichungen des Verf. widerlegt wurden (**13**, 140; **29**, 179). Der dritte bezieht sich auf die oben genannten Verhältnisse und rührt von Becquerel her. Die Versuche des Verf. ergeben aber auch hier keine Ausnahme von der Regel, indem bei der Einwirkung von Alkalikarbonaten auf Gips bei niedrigen Temperaturen ausschliesslich Kalkspat entsteht. Dasselbe ergaben Versuche mit Anhydrit. Weitere Beweise für die Regel bilden die natürlichen Pseudomorphosen von Kalkspat nach Gips und Anhydrit. Als Pseudomorphose von Aragonit nach Gips ist nur der sogen. Schaumkalk bekannt. An diesem beobachtete der Verf. eine interessante Thatsache. Stücke, die noch zum Teil aus Gips bestanden, während das übrige schon in Schaumkalk (Aragonit) übergegangen war, bildeten beim Behandeln mit Alkalikarbonatlösung trotz der vorhandenen Aragonitkeime doch Kalkspat. *E. Brauer.*

---

182. Chemisch-krystallographische Notizen von A. Fock (Zeitschr. für Krystall. **32**, 250. 1900). Hierin findet sich die Angabe, dass Calciumchromat ($CaCrO_4 . 2H_2O$) in zwei Modifikationen krystallisiert, deren erste schon früher untersuchte mit dem Gips isomorph, also monoklin ist, deren zweite dem rhombischen (holoëdrischen) Krystallsystem angehört. Über Darstellung und relative Beständigkeit ist nichts angegeben. *E. Brauer.*

---

183. Über die Frage der isomorphen Vertretung von Halogen und Hydroxyl von G. Fels (Zeitschr. f. Krystall. **32**, 359—417. 1900). Die isomorphe Vertretung von Chlor, Fluor und Hydroxyl, welche sich bei einigen Mineralien herausgestellt hat, legte die Frage nahe, ob diese Erscheinung unabhängig vom Mineral selbst, also z. B. bei künstlich hergestellten anorganischen und organischen Verbindungen sich wiederfindet. Es wurden zu dem Zwecke die analog zusammengesetzten Halogenderivate des Benzols und Phenols, ferner deren Nitro-, Amido- und Karboxylhalogenderivate und die entsprechenden Hydroxylverbindungen zusammengestellt und untersucht. Es stellte sich heraus, dass eine wirkliche isomorphe Ersetzung von Chlor, Brom oder Jod durch Hydroxyl nicht gefunden werden konnte. Vielmehr ist ein Gegensatz zwischen halogen- und hydroxylhaltigen Stoffen zu beobachten. Bei kleinerer Gesamtmolekulargrösse ist im allgemeinen der Gegensatz schärfer als bei grosser. Zahlreiche vergebliche Versuche, Mischkrystalle zu erhalten, oder Krystalle der einen Verbindung in Lösungen der anderen fortwachsen zu lassen, bestätigten das Ergebnis.

Entsprechende Fluorverbindungen des Benzols etc., die vielleicht den Übergang bilden können, wurden bisher nicht untersucht. *E. Brauer.*

---

184. Eine vergleichende Untersuchung der Doppelselenate der Reihe $R_2M(SeO_4)_2 . 6H_2O$. 1. Gruppe. Salze, welche Zink enthalten. Von A. E. Tutton

(Zeitschr. f. Krystall. **33**, 1—29. 1900). Diese Arbeit enthält die Ergebnisse der goniometrischen, volumetrischen und optischen Untersuchungen der Zink als *M*-Metall und Kalium, Rubidium und Cäsium als *R*-Metall enthaltenden monosymmetrischen Doppelsalze von oben genanntem Typus, aus denen hervorgeht, dass alle Konstanten von Rubidium-Zinkselenat zwischen denjenigen des Kalium- und des Cäsium-Zinkselenats liegen. Auch ist der Parallelismus mit den entsprechenden Sulfaten vollkommen. *E. Brauer.*

---

185. Erweiterung des Symmetriebegriffes von J. Beckenkamp (Zeitschr. f. Krystall. **33**, 613—616. 1900). Unseren heutigen 32 Symmetrieklassen liegen die beiden Prinzipe zu Grunde, dass sich die verschiedenen Gruppen durch die Zahl und die Anordnung gleichwertiger Richtungen unterscheiden, und dass diese geometrisch gleichen Richtungen auch gleiche physikalische Eigenschaften darbieten, alle anderen Richtungen aber nicht. Nun haben sich aber Abweichungen von dem zweiten Gesetze, z. B. mit der geometrischen Symmetrie nicht übereinstimmende Ätzfiguren, in den letzten Jahren gehäuft; die geometrische Symmetrie ist eine höhere als die physikalische, beziehentlich chemische der Ätzfiguren. Wird aber definiert: Symmetrie ist das Vorhandensein geometrisch bevorzugter Richtungen, und, wie früher hinzugefügt, die auch physikalisch bevorzugt sind, dann glaubt der Verf., nicht mehr in die Verlegenheit zu kommen, Formen von rhombischem, monoklinem, triklinem oder regulärem Typus in derselben Symmetrieklasse vereinigt zu finden. *E. Brauer.*

---

186. Notiz über die Krystallform von Calcium-, Baryum- und Strontiumsulfid von Wilhelm Müller (Centralbl. f. Miner., Geol. und Paläont. 1900, 178—179). Die im elektrischen Ofen durch Reduktion mit Kohle der Sulfate hergestellten Sulfide bildeten glattflächige Hexaeder mit vollkommener hexaedrischer Spaltbarkeit; sie waren in der Grundmasse wasserklar und nur wenig gefärbt, aber durch sehr fein verteilten Kohlenstoff verunreinigt. Die Härte war 3 der Mohsschen Skala, das spezifische Gewicht:

CaS	2·4—2·5
SrS	3·336
BaS	—

Die Sulfide sind isomorph mit PbS. *E. Brauer.*

---

187. Die natürlichen Färbungen der Mineralien. Aufsätze von K. v. Kraatz-Koschlau und L. Wöhler (Tscherm. Mitteil. **18**, 304—333, 447—468. 1899), E. Weinschenk (ebenda **19**, 144—147. 1900), J. Koenigsberger (ebenda **19**, 148—154. 1900) und A. Nabl (ebenda **19**, 273—276. 1900). v. Kraatz-Koschlau und Wöhler versuchten in ihren beiden Arbeiten zu zeigen, dass eine grosse Anzahl Mineralien ihre Färbung organischen Stoffen verdanken, und sehen dies als bewiesen an, wenn die Krystalle beim Glühen Geruch nach organischer Substanz entwickeln, sich dabei entfärben und im Sauerstoffstrome Kohlensäure liefern. Quantitative Versuche, die ein Parallelgehen des Gehaltes an organischen Stoffen mit der stärkeren oder schwächeren Färbung eines und desselben Minerals von verschiedenen Fundorten, z. B. des Flussspats, bemerken lassen, bestärken sie in ihrer Ansicht. Färbungen, die beim Erhitzen eines gefärbten Minerals beständig

sind, sehen die Verff. als anorganisch an, und sie glauben dadurch, dass sie teils andere färbenden Beimengungen durch Analyse ausschliessen, teils das Vorhandensein von Spuren einer bestimmten anorganischen Verunreinigung nach eigenen und fremden Beobachtungen als Grund für die betreffende Farbe anführen, die Färbung einer Reihe von Mineralien erkannt zu haben.

Gegen die Meinungen der beiden Verf. wenden sich die übrigen genannten Autoren. Weinschenk weist darauf hin, dass auch manche farblose Mineralien beim Glühen empyreumatisch riechen, im gepulverten Zustande beim Erhitzen grau oder braun werden („Kohleabscheidung"), dass ferner im Stickstoff- oder Sauerstoffstrome erhitzt gewesener und entfärbter Flussspat unter dem Einfluss von Kathodenstrahlen seine früheren Eigenschaften (Farbe, Pyroluminescenz) wieder erhält. Koenigsberger zeigt durch sehr genaue Analysen des Rauchquarzes in Bezug auf organische Substanz, dass diese (0·01%) nur etwa $^1/_{10}$ der von v. Kraatz-Wöhler gefundenen beträgt, und dass die Abweichung durch die bei den kleinen Werten ausserordentlich merkbare Adsorption von Wasser u. s. w. an der Oberfläche des Pulvers hervorgerufen wurde, die von jenen vernachlässigt worden war. Ausserdem wurde gefunden, dass Rauchquarz längere Zeit bei 270° gehalten werden konnte, ohne sich zu entfärben. Bei etwa 300° entfärbte er sich langsam, bei höheren Temperaturen immer schneller. Nabl wiederholt ebenfalls seine früheren, von Kraatz-Wöhler verworfenen Analysen über den Schwefelstickstoffgehalt des Amethysts (Färbung durch Rhodaneisen) und stellt sie sicher. Als einen sichereren Weg als den chemisch-analytischen stellt er den spektralanalytischen hin, da hierbei nur die färbenden, nicht die noch zufällig vorhandenen Zusatzstoffe massgebend sind. Auf Grund dieses Prinzips muss z. B. die Farbe des Citrins dem Eisenoxyd zugeschrieben werden und nicht, wie v. Kraatz und Wöhler meinen, organischen Stoffen.

Es scheint den beiden erstgenannten Autoren demnach der Beweis für die organische Natur der Färbungen nicht geglückt zu sein. *E. Brauer.*

---

188. Über die Oxydation des Hydroxylamins von G. v. Knorre und K. Arndt (Ber. **33**, 30—42. 1900). Die Mitteilungen beziehen sich auf die Ergebnisse der Versuche mit Kaliumnitrat (in saurer und neutraler Lösung), Mangansuperoxydhydrat, Permanganat, Chromsäure, Vanadinsäure, Kupfersulfat, Quecksilberchlorid, Persulfat und Wasserstoffperoxyd. Als das vorherrschende Produkt wurde Stickoxydul beobachtet. Diesem ist in vielen Fällen Stickoxyd beigemengt, ebenso lassen sich in der flüssigen Phase fast immer Salpetersäure, resp. salpetrige Säure nachweisen. Vanadinsäure giebt als Hauptprodukt Stickstoff. Dem Ref. erscheint es von Wichtigkeit, den bei einzelnen Reaktionen stattfindenden katalytischen Vorgängen nachzugehen. *W. Böttger.*

---

189. Ein neues Trennungsverfahren der Gadoliniterden und Darstellung reiner Yttria von W. Muthmann und R. Böhm (Ber. **33**, 42—49. 1900). Das in der Abhandlung näher beschriebene Verfahren besteht in der Verwendung von Kaliumbichromat. Die eine Fraktion ergab — nach entsprechender Reinigung — durch Überführung des Sulfats in Oxyd das Verbindungsgewicht 88·97, welcher Wert mit dem Befunde von Cleve gut übereinstimmt. Das spezifische Gewicht

der reinen Yttria fanden die Verff. zu 4·83, abweichend von den meist höheren Angaben anderer Autoren. *W. Böttger.*

---

190. Über die Dampfdichte des Schwefels von Otto Bleier und Leopold Kohn (Ber. **33**, 50—51. 1900). Die Verff. haben nach einem früher (**37**, 232) angegebenen Verfahren die Dampfdichte des Schwefels unter vermindertem Drucke bestimmt, und sie zeigen, dass sich das Normalgewicht des Schwefels unter entsprechenden Bedingungen dem Achtfachen des Verbindungsgewichts nähert. In der Tabelle bedeutet D die auf Sauerstoff bezogene Dichte, N das Normalgewicht.

Temperatur	p	D	N
310°	42·6	7·44	237·9
262°	15·0	7·50	240·1
236°	9·4	7·66	245·2
212°	4·2	7·80	249·6
193°	2·1	7·85	251·1

W. Böttger.

---

191. Über die Oxydation wässeriger Arylhydroxylaminlösungen durch den Luftsauerstoff von Eugen Bamberger (Ber. **33**, 113—122. 1900). Phenylhydroxylamin giebt in neutraler Lösung Nitrosobenzol und nahezu die entsprechende Menge Wasserstoffperoxyd. Jenes giebt mit überschüssigem Phenylhydroxylamin Azoxybenzol. Von Einfluss auf die Geschwindigkeiten der Einzelvorgänge und damit auch auf die Ergebnisse ist die Gegenwart von Methyl in Orthostellung zur Hydroxylamingruppe.

Beachtenswert ist die Beobachtung, dass Hydroxylion das Tempo der Vorgänge wesentlich verändert. So tritt in alkalischer Lösung Nitrobenzol neben Nitrosobenzol auf, während Wasserstoffperoxyd nur in Spuren nachweisbar ist. Es wurde ferner festgestellt, dass besonders die Geschwindigkeit der Bildung von Nitrobenzol aus Nitrosobenzol und Wasserstoffperoxyd, resp. Luftsauerstoff durch Hydroxylion vergrössert wird, doch ist, wie der Verf. selbst erwähnt, nicht entschieden, ob, resp. wieweit der Einfluss katalytisch ist, und in welchem Betrage eine Veränderung des Oxydationspotentials stattfindet.

In trockener benzolischer Lösung trat beim Oxydieren von β-Phenylhydroxylamin durch Luftsauerstoff Azoxybenzol auf. Wasserstoffperoxyd wurde nur in ganz unerheblicher Menge gebildet. *W. Böttger.*

Berichtigungen zu der Abhandlung:

Katalyse des Knallgases durch kolloidales Platin **37**, 448 ff. (1901).

Seite 462, letzte Zeile lies 1.19 statt 2.19.
" " " " " 1.237 " 1.137.
" " " " " 0.018 " 1.018.
Seite 467, Zeile 20 von oben lies $^1/_2$ Vol. N statt $^1/_2$ KCN,
" 482, " 14 von unten lies 10% statt $^1/_{10}$%.
" 483, " 5 von oben lies N_2O statt H_2O.

Auf Seite 477 sind den Kurven die Ordinaten mit derselben Bezifferung wie auf Seite 476 zuzufügen.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

PHYSIKA[illegible]

Inhalt.

Referate.

